



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

## Trabajo final de grado

**Propiedades de una bentonita industrial nacional y su  
caracterización estructural basada en absorción y difracción  
de rayos X (XANES y DRX)**

**Ramiro Julián Moreira Toja**

**2016**



Realizado en:

**Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC)**

CCT La Plata – CONICET – Comisión de Investigaciones Científicas de la  
Provincia de Buenos Aires

e

**Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas  
(INIFTA)**

CCT La Plata – CONICET – Departamento de Química – Facultad de  
Ciencias Exactas - U.N.L.P.

Director:

**Dr. Nicolás M. Rendtorff Birrer**

Co – director:

**Dr. Leandro R. Andrini**

# Índice

<b>Índice de figuras.....</b>	<b>iv</b>
<b>Índice de tablas.....</b>	<b>v</b>
<b>1 Resumen.....</b>	<b>1</b>
1.1 Resumen.....	1
1.2 Abstract.....	1
<b>2 Objetivos.....</b>	<b>2</b>
2.1 Objetivos generales.....	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
<b>3 Introducción.....</b>	<b>3</b>
3.1 Arcillas.....	3
3.2 Bentonita.....	3
3.2.1 Estructura.....	4
3.2.2 Propiedades.....	5
3.2.3 Aplicaciones.....	6
3.2.4 Localización.....	7
3.2.5 Producción.....	7
3.3 Interés, trabajos anteriores y proyecto del grupo.....	8
<b>4 Técnicas experimentales.....</b>	<b>10</b>
4.1 Espectroscopías de absorción de rayos X.....	10
4.1.1 Radiación de sincrotrón.....	10
4.1.2 Descripción general de un sincrotrón.....	10
4.1.3 Componentes de un sincrotrón.....	11
4.1.4 Interacción de la radiación con la materia.....	12
4.1.5 Borde de absorción.....	13
4.1.6 XANES y EXAFS.....	14
4.1.7 Consideraciones generales para la región XANES.....	15
4.1.8 Consideraciones empíricas para la región XANES.....	15
4.1.9 Consideraciones experimentales para la región XANES.....	17
4.1.10 Complementariedad de las espectroscopías XANES.....	18
4.2 Cristalografía por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.....	19
4.3 Termogravimetría y análisis térmico diferencial.....	20
4.4 Distribución de tamaños aparentes de partículas.....	21
4.5 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.....	21
4.6 Potencial $\zeta$ .....	22

<b>5 Materiales y métodos.....</b>	<b>23</b>
5.1 Metodología general de trabajo.....	23
5.2 Origen y propiedades de la bentonita natural.....	24
5.3 Procesamiento de la bentonita natural.....	24
5.4 Espectroscopía XANES.....	25
5.4.1 Obtención de espectros.....	25
5.4.2 Tratamiento de datos XANES.....	25
5.5 Cristalografía por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld.....	28
5.6 Termogravimetría y análisis térmico diferencial.....	30
5.7 Distribución de tamaños aparentes de partículas.....	30
5.8 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.....	31
5.9 Potencial $\zeta$ .....	32
<b>6 Datos, resultados y discusión.....</b>	<b>33</b>
6.1 Si-K XANES.....	33
6.1.1 Espectroscopía Si-K XANES de referencias.....	33
6.1.2 Espectroscopía Si-K XANES de bentonita natural.....	35
6.1.3 Espectroscopía Si-K XANES de productos de calcinación.....	37
6.2 Al-K XANES.....	40
6.2.1 Espectroscopía Al-K XANES de referencias.....	40
6.2.2 Espectroscopía Al-K XANES de bentonita natural.....	42
6.2.3 Espectroscopía Al-K XANES de productos de calcinación.....	44
6.3 Análisis de la estructura cristalina por difracción de rayos X.....	47
6.3.1 Difractograma de bentonita natural y refinamiento Rietveld.....	47
6.3.2 Difractograma de productos de calcinación.....	48
6.3.3 Relación con Si-K XANES y Al-K XANES.....	50
6.4 Análisis químico.....	51
6.5 Termogravimetría y análisis térmico diferencial de bentonita natural.....	52
6.6 Estudio de la distribución de tamaños aparentes de partículas.....	54
6.7 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.....	55
6.7.1 Microscopía electrónica de barrido.....	55
6.7.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.....	56
6.8 Potencial $\zeta$ .....	58
<b>7 Conclusiones.....</b>	<b>60</b>
<b>8 Bibliografía.....</b>	<b>62</b>
<b>9 Agradecimientos.....</b>	<b>67</b>
<b>10 Apéndices.....</b>	<b>68</b>
10.1 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Si-K XANES para referencias.....	68
10.2 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Si-K XANES para muestras.....	68

10.3 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Al-K XANES para referencias.....	69
10.4 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Al-K XANES para muestras.....	70
10.5 Lista de acrónimos.....	70

# Índice de figuras

Figura 1: Estructura cristalina genérica de las esmectitas. Adaptado de (Williams 2009)....	4
Figura 2: Estructura de la capa octaédrica para: (a) capa trioctaédrica; (b) capa dioctaédrica. Adaptado de (Brigatti 2006).....	5
Figura 3: Acelerador de partículas del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil.....	11
Figura 4: Absorción del Si en función de la energía, para un experimento de absorción de rayos X. Se observa que en la región graficada el proceso dominante es el fotoeléctrico. El gráfico fue realizado en base al algoritmo de G. Bunker (Bunker 2010).....	13
Figura 5: Esquema convencional de una línea de absorción de rayos X blandos.....	18
Figura 6: Esquema de la metodología empleada.....	23
Figura 7: Determinación de la posición del borde de absorción, para el espectro Al-K XANES Al-K de la referencia mullita.....	25
Figura 8: Procesado de regiones previa y posterior al borde de absorción, para el espectro Al-K XANES de la referencia mullita.....	26
Figura 9: Espectro Al-K XANES normalizado y "achataado" de la referencia mullita.....	27
Figura 10: Captura de pantalla del programa WinXAS, donde se muestra el ajuste realizado (azul) para el espectro (rojo) de la referencia de $\alpha$ -alúmina. En el eje x se representa la energía del haz incidente en eV, mientras que en el eje y se representa la absorción en unidades arbitrarias.....	27
Figura 11: Imagen del difractómetro Philips PW 3710.....	29
Figura 12: Imagen del equipo Rigaku Thermo plus EVO2.....	30
Figura 13: Imagen del equipo Malvern Mastersizer 2000.....	31
Figura 14: Imagen del microscopio SEM JEOL JCM-6000.....	31
Figura 15: Imagen del equipo Brookhaven Particle Size Analyser 90plus.....	32
Figura 16: Espectro Si-K XANES de la referencia sílice amorfa con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	33
Figura 17: Espectros Si-K XANES de referencias.....	35
Figura 18: Espectro promedio normalizado Si-K XANES de Bent0.....	36
Figura 19: Espectro Si-K XANES de Bent0 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	37
Figura 20: Espectro Si-K XANES de Bent800 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	38
Figura 21: Espectro Si-K XANES de Bent1050 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	39
Figura 22: % área pico C vs posición del pico C para la bentonita natural y sus productos de calcinación.....	40
Figura 23: Espectro Al-K XANES de la referencia $\alpha$ -alúmina con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	41
Figura 24: Espectros Al-K XANES de referencias.....	42
Figura 25: Espectro promedio normalizado Al-K XANES de Bent0.....	43
Figura 26: Espectro Al-K XANES de Bent0 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	44
Figura 27: Espectro Al-K XANES de Bent800 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	45
Figura 28: Espectro Al-K XANES de Bent1050 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados.....	46
Figura 29: Relación AlIV/Altotal vs temperatura de procesamiento.....	47

Figura 30: Difractograma de Bent0.....	47
Figura 31: Difractogramas de Bent0, Bent800 y Bent1050.....	48
Figura 32: Curvas ATD, TG y dTG para Bent0.....	54
Figura 33: Curvas ATD realizadas por Castiglioni Pes y Cía, comparando su producto con la bentonita de Wyoming y con bentonita activada.....	55
Figura 34: Curvas de porcentaje de volumen y distribución cumulativa en función del diámetro de partícula aparente.....	55
Figura 35: Imágen SEM de Bent0 con un aumento de 500x.....	56
Figura 36: Imágenes SEM de Bent0, Bent800 y Bent1050 con aumentos de 100x, 500x, 1000x y 2000x.....	57
Figura 37: Zona elegida para llevar a cabo la espectroscopía EDS.....	58
Figura 38: Espectro EDS de Bent0.....	59
Figura 39: Potencial $\zeta$ en función del pH para una dispersión de bentonita.....	60

## Índice de tablas

Tabla 1: Usos industriales de las bentonitas y sus productos.....	6
Tabla 2: Producción argentina y mundial de bentonitas, para el período 2003-2013.....	8
Tabla 3: Nomenclatura usada en XAS para los bordes de absorción.....	13
Tabla 4: Propiedades físicas de la bentonita Del Lago (“Castiglioni Pes y Cia. (página web)” 2016).....	24
Tabla 5: Composición de una muestra de Bent0 por análisis Rietveld.....	48
Tabla 6: Análisis por DRX de fases presentes.....	49
Tabla 7: Tarjetas utilizadas para la identificación de fases mediante DRX.....	49
Tabla 8: Composición química (como óxidos) de la bentonita Del Lago.....	51
Tabla 9: Composición química porcentual estimada de la fase esmectítica.....	52
Tabla 10: Cuantificación por EDS.....	59

# 1 Resumen

## 1.1 Resumen

Las bentonitas son arcillas de gran importancia industrial; sus propiedades características están determinadas por su estructura a distintos niveles. Algunas de sus aplicaciones implican un tratamiento térmico.

En el presente trabajo estudiamos una bentonita industrial argentina y sus productos de calcinación a dos temperaturas. Las técnicas empleadas son espectroscopía de estructura cercana al borde de absorción de rayos X en el borde de absorción K de silicio y de aluminio, difracción de rayos X y otras técnicas complementarias.

Los resultados obtenidos evidencian la presencia de silicio tetracoordinado y su estabilidad frente al tratamiento térmico, la presencia de aluminio tanto tetracoordinado como hexacoordinado y la variación de sus proporciones con la temperatura de tratamiento, la formación de nuevas fases cristalinas debida al tratamiento térmico y la deshidratación y deshidroxilación de la bentonita durante el tratamiento térmico.

Este trabajo presenta una de las primeras experiencias en las que se estudian materiales arcillosos utilizando técnicas de absorción de rayos X en nuestro país.

## 1.2 Abstract

The bentonites are clays of great industrial importance; their characteristic properties are defined by their structure at different levels. Some of these applications imply a thermal treatment.

In this work we study an argentinian industrial bentonite and its calcination products at two temperatures. The techniques used are X-ray absorption near edge structure spectroscopy in silicon and aluminum K edge, X ray diffraction and other complementary techniques.

The results show the presence of tetracoordinate silicon and its stability against thermal treatment, the presence of aluminum both tetracoordinated and hexacoordinated and the variation of their proportions with the treatment temperature, the formation of new crystalline phases due to the thermal treatment and dehydration and dehydroxylation and bentonite during heat treatment.

This work presents one of the first experiences in which clay materials are studied using techniques of X-ray absorption in our country.



## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivos generales**

- \* Implementar, conociendo su potencial aplicación, la técnica de espectroscopía XANES como método complementario a las técnicas cristalográficas y otras técnicas convencionales para el estudio de materiales arcillosos y sus productos de calcinación
- \* Estudiar el comportamiento térmico y otras propiedades fisicoquímicas de interés tecnológico de una bentonita comercial argentina.

### **2.2 Objetivos específicos**

- \* Estudiar la estructura local y la estructura cristalográfica de una bentonita comercial argentina.
- \* Relacionar la información obtenida mediante espectroscopías de absorción de rayos X con propiedades de la bentonita.
- \* Caracterizar la coordinación de Si y Al en esta arcilla y sus productos de calcinación.

## 3 Introducción

### 3.1 Arcillas

Se define como arcilla a un material de origen natural, compuesto principalmente de minerales de grano fino (dependiendo de la disciplina y los autores, de un diámetro de esfera equivalente menor a  $1\sim 4\ \mu\text{m}$ ) (Bergaya y Lagaly 2006), que es generalmente plástico en un rango de contenidos de agua adecuados y se endurece con el secado u horneado (Guggenheim y Martin 1995).

El término mineral de arcilla se refiere a los minerales de filosilicatos y otros minerales que confieren plasticidad a la arcilla y que se endurece durante el secado o cocción. Este término no se puede restringir sólo a los filosilicatos ya que se desconoce si otro tipo de minerales pueden, potencialmente, dar estas propiedades a un material arcilloso (Guggenheim y Martin 1995).

Los minerales de arcilla están compuestas por capas planas de arreglos de tetraedros y octaedros. Los tetraedros tienen un catión central (generalmente  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ) coordinado por cuatro átomos de oxígeno. Los octaedros consisten de un catión central (generalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ , aunque se han identificado otros cationes menos comunes) coordinado por seis átomos de oxígeno.

Los minerales de arcilla pueden clasificarse en dos grandes grupos, según la disposición de estas capas, a saber, 1:1 (una capa de tetraedros y una de octaedros) y 2:1 (una capa de octaedros intercalada entre dos de tetraedros). Además tienen cationes (hidratados) entre las capas, que balancean las cargas de las capas.

### 3.2 Bentonita

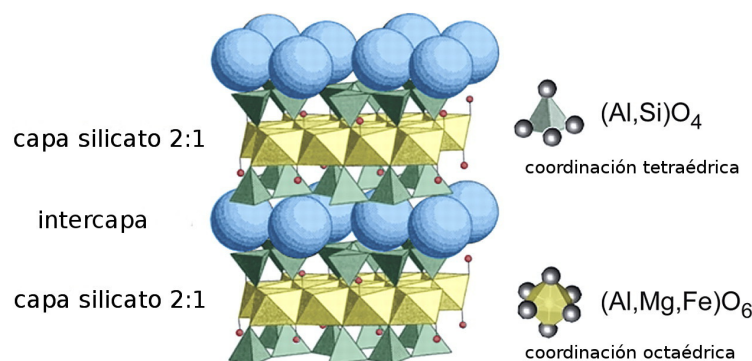
Una de las tantas definiciones dadas a lo largo del tiempo a la bentonita como mineral industrial es la expresada por R.E. Grim en la Conferencia Internacional de Arcillas (AIPEA) en Madrid en 1972: "Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición". Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por varios minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales (montmorillonita y beidellita), las que le confieren las propiedades características a la roca, acompañadas por otros minerales como componentes minoritarios: cuarzo, feldespato, mica, illita y caolín.

Una de las clasificaciones posibles de las bentonitas naturales es entre bentonitas altamente hinchables y poco hinchables, también llamadas sódicas y cálcicas, respectivamente. Las bentonitas sódicas contienen principalmente sodio como catión interlaminar, mientras que las bentonitas cálcicas contienen principalmente tanto calcio como magnesio (aunque este último generalmente es menos abundante que el primero) como cationes interlaminares. Esta diferencia es la causante de la variedad de sus propiedades macroscópicas: mientras que las bentonitas sódicas pueden absorber grandes cantidades de agua, dando lugar a una dispersión de elevada viscosidad, las bentonitas cálcicas tienen un grado de hinchamiento bajo.

Las bentonitas suelen ser tratadas para obtener un producto con las características deseadas, dependiendo el uso que se le de. Las bentonitas cálcicas pueden someterse a un tratamiento alcalino, para reemplazar los cationes alcalinotérreos por cationes alcalinos, provocando un mayor grado de hinchamiento y otras propiedades reológicas. Un tratamiento ácido permite eliminar impurezas y reemplazar los iones interlaminares por iones hidrógeno, mejorando sus propiedades adsorptivas y absorbentes. Por último, un tratamiento organofílico reemplaza los iones intercambiables por iones orgánicos, como compuestos de aminas cuaternarias.

### 3.2.1 Estructura

La estructura de los minerales de arcilla 2:1 se encuentra representada en la figura 1. Se puede apreciar la estructura antes descrita: tetraedros y octaedros con átomos centrales, coordinados por cuatro y seis átomos de oxígeno, respectivamente. Entre las capas de mineral, para balancear la carga negativa neta, se acomodan iones, como sodio o calcio, que pueden ser intercambiados por otros iones o por sustancias orgánicas.



*Figura 1: Estructura cristalina genérica de las esmectitas. Adaptado de (Williams 2009)*

Los tetraedros comparten tres de sus esquinas (los denominados oxígenos basales) con tetraedros vecinos para formar un patrón “hexagonal” bidimensional en las dimensiones cristalográficas  $a$ ,  $b$ . Los octaedros comparten lados para formar una capa con simetría hexagonal o pseudo hexagonal. Las esquinas libres de los tetraedros (los denominados átomos de oxígeno apicales) apuntan todos hacia el mismo lado de la capa y conectan las capas de octaedros y tetraedros. Algunas esquinas de los octaedros no son compartidos entre ellos para formar la capa ni con los tetraedros para unir ambas capas; estas esquinas se denominan posiciones aniónicas del octaedro, y suelen ocuparse mayoritariamente con OH, y en menor medida con F, Cl y O. Las posiciones aniónicas del octaedro se encuentran en el mismo plano que los oxígenos apicales, encontrándose en la posición central de las estructuras hexagonales de tetraedros (Brigatti, Galan, y Theng 2006).

Una celda unidad de un mineral de arcilla 2:1 contiene seis sitios octaédricos y ocho sitios tetraédricos. Las estructuras en las cuales los seis sitios octaédricos contienen un átomo central se denominan trioctaédricas, mientras que en las cuales sólo cuatro de los seis sitios octaédricos contienen un átomo central se denominan dioctaédricas. Existen esmectitas con estructuras trioctaédricas tanto como

dioctaédricas. En la figura 2 puede verse la estructura de la capa octaédrica para arcillas trioctaédricas y dioctaédricas. Se han marcado los oxígenos apicales ( $O_a$ ), las posiciones aniónicas del octaedro ( $O_{oct}$ ) y los octaedros cis ( $M_{cis}$ ) y trans ( $M_{trans}$ ).

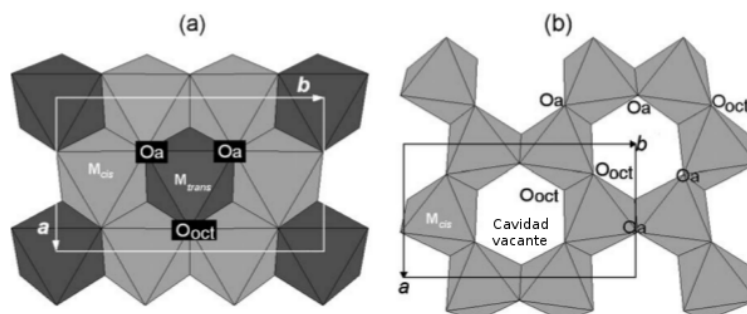


Figura 2: Estructura de la capa octaédrica para: (a) capa trioctaédrica; (b) capa dioctaédrica. Adaptado de (Brigatti 2006)

La montmorillonita y beidellita se encuentran entre los minerales más importantes, junto con la nontronita, del grupo de esmectitas dioctaédricas, que puede representarse con una fórmula general del tipo  $[(Al_xFe^{3+}_yMg_z)_2(Si_{4-(u+v)}Fe^{3+}_vAl_u)O_{10}(OH)_2]M^{+}_{u+v+z}$ , donde la carga de la capa, definida por el valor  $u+v+z$ , puede variar entre 0,25 y 0,6 y  $M^+$  hace referencia a los cationes interlaminares (que no son necesariamente monovalentes).

En el caso de la montmorillonita se considera que  $u$ ,  $v$  y  $y$  valen 0 ( $[(Al_xMg_z)_2(Si_4O_{10})(OH)_2]M^{+}_z$ ), mientras que para la beidellita se considera que  $v$ ,  $x$  y  $z$  valen 0 ( $[(Fe^{3+}_y)_2(Si_{4-u}Al_u)O_{10}(OH)_2]M^{+}_u$ ). Los minerales presentes en las bentonitas corresponden a la serie continua montmorillonita-beidellita. (Grim y Güven 1978).

### 3.2.2 Propiedades

En forma natural la bentonita es una roca blanda, generalmente de color beige claro a oscuro, amarillo verdoso y excepcionalmente blanco cremoso o verdoso. Su textura al tacto puede describirse como grasosa o untuosa.

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales se basan en ciertas propiedades físico-químicas, como ser su alta superficie específica, su capacidad de intercambio catiónico, su capacidad de absorción, hidratación e hinchamiento y plasticidad. Éstas, a su vez, se pueden explicar por las características estructurales de la montmorillonita.

El reducido tamaño de partículas le confiere un gran área superficial, dándole poder adsorbente, propiedad fundamental para sus aplicaciones. En cuanto a la hidratación e hinchamiento, las bentonitas sódicas tienen la capacidad de hincharse considerablemente en agua formando masas gelatinosas, normalmente hinchándose de 10 a 20 veces su volumen. Las suspensiones acuosas de bentonita manifiestan un comportamiento tixotrópico caracterizado por la formación de geles de apariencia sólida, cuya rigidez desaparece cuando la suspensión es sometida a esfuerzos o movimientos. Este

fenómeno coloidal es reversible y según la suspensión se encuentre en reposo o movimiento, se manifiesta como gel o como fluido más o menos viscoso. Las bentonitas tienen un elevado contenido de materia arcillosa coloidal, usualmente cercano al 90% del volumen (mientras que una arcilla plástica tiene alrededor de un 40% del volumen), por lo que incluso en pequeñas proporciones pueden favorecer la plasticidad de un cerámico (Odom 1984).

### 3.2.3 Aplicaciones

Las propiedades de la bentonita están fuertemente determinadas por el mineral esmectítico predominante, y de forma secundaria de otras propiedades como su grado de cristalinidad o el tamaño de los cristales. Por lo tanto las propiedades pueden variar enormemente, y el campo de las aplicaciones es amplio y las especificaciones para cada caso son muy particulares (Hevia 2007). La bentonita, en tanto mineral industrial, posee una gran gama de aplicaciones y por las posibilidades que brinda para obtener un alto valor agregado a través de su activación, puede alcanzar en casos puntuales valores de venta que superen a cualquier otro mineral. Un ejemplo lo constituyen las bentonitas organofílicas utilizadas en la industria de la pintura, o las activadas en medio alcalino para farmacopea y cosméticos. Por sus variadas propiedades, las diferentes industrias la utilizan en estado natural o activadas. Se comercializa en diferentes formas: en bruto, triturada, molida en diferentes mallas según el destino final, o activadas. Una síntesis de los diferentes usos, en función del tipo de bentonita seleccionada, se expone a continuación en la tabla 1 (Hevia 2007).

*Tabla 1: Usos industriales de las bentonitas y sus productos*

Industria	Bentonita natural Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Bentonita natural Na <sup>+</sup>	Bentonita activada (alcalina)	Bentonita activada (ácida)	Bentonita organofílica
Fundición		Componentes en arenas para moldeo			
Petrolera		Agente tixotrópico			Tixotrópico (fluidos no iónicos)
Alimenticia	Refinación de azúcar, clarificación de jugos y vinos				
Química	Carga para caucho/plástico			Catalizadores, carga para caucho/plástico	
Cerámica	Pastas	Esmaltes			
Construcción	Plastificante en concretos, sellador, lubricante				
Farmacéutica	Materia prima para tierras medicinales, ungüentos y cosméticos				
Minera	Peletización de minerales				
Aceite/grasa comestible	Refinación, decoloración, purificación			Refinación, decoloración, purificación	
Limpieza	Aditivo en jabones				
Brea/alquitrán					Estabilizador de suspensiones de alquitrán
Pintura					Estabilizador y extendedor

Según la estadística minera de 2003-2005, la demanda de bentonita por usos es la siguiente: Petróleo: 53%; Fundición: 23%; Alimentos balanceados: 7%; Bentonita activada: 5,4%; Pelletizaciones: 5,2%; Clarificantes: 2,4%; Cerámica: 2%; Obras públicas: 1%; Otros: 1% (Hevia 2007).

### 3.2.4 Localización

Los principales depósitos de bentonita a escala mundial se encuentran en cuencas sedimentarias del Mesozoico y del Terciario, siendo el más conocido e importante el de Wyoming (USA), donde las bentonitas forman capas de hasta tres metros de espesor y en las que, asociados a la montmorillonita dominante y beidelita en segundo orden, se encuentran también illita, muscovita, feldespato, cuarzo y zeolitas como componentes minoritarios.

En la República Argentina existen tres sectores principales en los cuales se ubican los depósitos de bentonita: la Precordillera, la Cuenca Neuquina y el Noroeste Argentino. Es de interés del presente trabajo, al estudiar una bentonita del Lago Pellegrini, conocer las particularidades de las bentonitas pertenecientes a la Cuenca Neuquina en general, y de la provincia de Río Negro en particular. En la actualidad, los yacimientos más importantes de la Cuenca Neuquina se explotan en alrededores del Lago Pellegrini (Río Negro), en el Departamento Puelén (La Pampa) y en la zona de Barda Negra y Cerro Bandera (Neuquén).

Las bentonitas de Río Negro están formadas por montmorillonita y con menor frecuencia por beidelita e illita; son producto de desvitrificación y alteración química de material vítreo ígneo y cantidades pequeñas de minerales de rocas ígneas, depositadas en cuencas litorales de aguas someras de baja energía, parcialmente restringido a la acción del oleaje (SEGEMAR y UNSAM 2007).

Las bentonitas sódicas del sector del Lago Pellegrini tienen como principal componente la montmorillonita (esmeclita dioctaédrica) y como componentes acompañantes feldespatos (oligoclasa-andesina), cuarzo, clastos líticos, trizas de vidrio y zeolitas. Micas, yeso, calcita y minerales opacos se presentan como componentes trazas (SEGEMAR y UNSAM 2007).

### 3.2.5 Producción

En la tabla 2 se encuentran los valores de producción de bentonitas en la Argentina y el total global para el período 2003-2013, según BGS. El dato correspondiente al año 2013 fue estimado. La producción argentina de bentonita se ha ubicado en este período alrededor del 1,4% del total mundial.

Entre un 75 y 80 % de la bentonita nacional se consume localmente, entre un 20 y 25% se exporta. Las importaciones de bentonita son poco significativas frente al volumen de producción local: según la entonces Dirección Nacional de Minería entre los años 2000 y 2005 (exceptuando el año 2003, para el cual no se tienen datos) se han importado un total cercano a las 2000 toneladas (SEGEMAR y UNSAM 2007). Estos datos denotan la importancia dentro de la industria nacional de la explotación de bentonitas y del desarrollo de la industria minera no metalífera.

**Tabla 2: Producción argentina y mundial de bentonitas, para el período 2003-2013**

Año	Producción (en toneladas métricas)		Porcentaje de la producción argentina sobre el total global
	Argentina	Global	
2003	146.845	12.600.000	1,17
2004	163.028	13.000.000	1,25
2005	247.101	14.400.000	1,72
2006	256.165	15.100.000	1,70
2007	250.260	16.200.000	1,54
2008	265.782	15.800.000	1,68
2009	148.099	14.200.000	1,04
2010	229.301	15.100.000	1,52
2011	236.125	16.100.000	1,47
2012	193.795	16.300.000	1,19
2013	200.000	16.600.000	1,20

### 3.3 Interés, trabajos anteriores y proyecto del grupo

Como se ha mencionado anteriormente, la organización de un material en sus distintos niveles estructurales tiene un alto impacto en las propiedades del mismo. Conocer la configuración de un sistema material nos permite predecir el comportamiento que exhibirá, dando lugar al desarrollo de materiales que cumplan funciones requeridas en distintos ámbitos industriales. Por este motivo es de importancia para la ciencia de los materiales en general, y para el CETMIC en particular, analizar y comprender las estructuras de los materiales en sus distintos órdenes de magnitud.

El presente trabajo se encuentra dentro de un marco de colaboración entre los grupos a los que pertenecen el Dr. Nicolás Rendtorff (CETMIC) y el Dr. Leandro Andrini (INIFTA). El proyecto general dentro del cual está englobado este trabajo busca incorporar, a nivel regional, las capacidades de las técnicas de absorción de rayos X al conjunto de técnicas de caracterización de minerales y cerámicos; en este sentido merece mencionarse el reciente trabajo publicado sobre transformaciones térmicas de kaolinita donde se reportaron por primera vez en bibliografía indexada espectros Al-K XANES de mullita (Andrini et al. 2016), las contribuciones presentadas en congresos y jornadas (Andrini et al. 2014; Andrini et al. 2015) donde se han abordado las caracterizaciones de kaolinitas nanométricas obtenidas por molienda de alta energía y la coordinación del aluminio de algunas fases cerámicas de interés tecnológico.

Cabe decir, que desde fines de la década de 1980, tanto en Europa como en Estados Unidos y Canadá, estas técnicas han sido ampliamente aplicadas para caracterizar sistemas minerales y cerámicos. En Argentina si bien ha sido y es utilizada para el estudio de materiales cerámicos (Acuña et al. 2010; Fábregas et al. 2008; Zimicz et al. 2015) su utilización para la caracterización de minerales es incipiente.

En el presente trabajo se utilizarán un conjunto de técnicas para caracterizar los materiales a estudiar, las cuales dividiremos entre dos grupos: técnicas de caracterización estructural y técnicas complementarias.

Dentro de las técnicas estructurales se encuentran la espectroscopía XANES y la cristalografía por difracción de rayos X. La espectroscopía XANES es un poderosa técnica que permite estudiar de manera selectiva el entorno estructural local y la configuración electrónica de los distintos átomos presentes en una muestra. La cristalografía por difracción de rayos X posibilita la identificación de las fases presentes.

Dentro de las técnicas complementarias se encuentran el análisis térmico diferencial, la termogravimetría, el estudio de distribución de tamaños de partícula, la microscopía electrónica de barrido, la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva y la medición de potencial  $\zeta$ . Tanto el análisis térmico diferencial como la termogravimetría permiten estudiar los cambios sufridos por los materiales estudiados durante un tratamiento térmico. La microscopía electrónica de barrido posibilita el estudio de la microestructura de los materiales, mientras que la técnica suplementaria de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva permite analizar la composición química del material o algunas de sus partes. El estudio de distribución de tamaños de partícula da cuenta de la granulometría del material ensayado. El análisis del potencial  $\zeta$  permite conocer la capacidad del material de formar coloides estables en el tiempo.



## 4 Técnicas experimentales

En el presente capítulo explicitaremos algunos conceptos que dan sustento a las distintas técnicas empleadas a lo largo de este trabajo de diploma. Serán distinguidas en dos categorías, dependiendo de su relevancia para este trabajo, a saber, técnicas de caracterización estructural y técnicas complementarias.

### Técnicas de caracterización estructural

#### 4.1 Espectroscopías de absorción de rayos X

Las espectroscopías de absorción de rayos X (XAS, por sus siglas en inglés) son técnicas basadas en el uso de radiación de sincrotrón, que permiten estudiar la estructura morfológica local y la estructura electrónica de la materia.

##### 4.1.1 Radiación de sincrotrón

Se denomina radiación de sincrotrón a la luz generada por partículas cargadas (generalmente electrones) aceleradas a velocidades ultra-relativistas (cercanas a la de la luz), forzadas a seguir trayectorias curvas, en dispositivos en forma de anillos, llamados aceleradores de sincrotrón o, haciendo un abuso del lenguaje, sincrotrones.

Los electrones, al ser acelerados, emiten radiación electromagnética. En un sistema de referencia no relativista, como en una antena, la distribución de ondas electromagnéticas radiadas es toroidal. Cuando los electrones son acelerados a velocidades relativistas, esta radiación electromagnética será emitida tangencialmente a los puntos de inflexión de la órbita de desplazamiento de la carga eléctrica.

La radiación sincrotrón cubre un amplio espectro energético, que va desde unos pocos eV hasta los rayos X duros (decenas de keV), que permite estudiar desde las transiciones de electrones fuertemente ligados al átomo hasta la estructura de virus y proteínas. El rango de energías emitidas dependerá de características del diseño del sincrotrón, como el radio del anillo y la velocidad a la que pueda acelerar a los electrones.

##### 4.1.2 Descripción general de un sincrotrón

Un sincrotrón se basa en un arreglo instrumental múltiple y técnicamente complejo, que permite mantener girando en órbitas semicirculares a cargas eléctricas moviéndose a velocidades relativistas con energías del orden de  $10^9$  eV (GeV). La trayectoria curva se produce dentro del anillo de almacenamiento, el que no es completamente circular, sino que comparte tramos rectos y tramos con curvatura en donde se produce la radiación al ser aceleradas las cargas eléctricas centrípetamente por los campos de los imanes dipolares.

Los electrones no circulan por un sincrotrón en un flujo continuo, sino en forma de paquetes de electrones, y estos paquetes recorren una trayectoria cíclica, pasando periódicamente frente a cada arreglo dipolar. La “estructura temporal” de la emisión es pulsada, es decir, consta de lapsos pequeños donde se emite radiación separados por lapsos sin emisión. El hecho de que los electrones fluyan en

paquetes, sumado al diseño de los sincrotrones, causan que la intensidad del haz sea entre unas  $10^3$  a  $10^6$  veces mayor que la de tubos de rayos X.

### 4.1.3 Componentes de un sincrotrón

El acelerador lineal acelera las cargas aproximadamente a un 10% del régimen energético final. Luego las cargas son introducidas a un acelerador circular, el que permite obtener una energía propia de inyección. Ya en el anillo de almacenamiento, las cargas son aceleradas por los dispositivos de inserción. Estos dispositivos, en general, son un arreglo periódico de imanes multipolares diseñados para producir una serie de desvíos del haz de cargas eléctricas, insertados en los tramos rectos del anillo, lo que genera ondulaciones debidas a la alternancia del campo magnético, produciendo así una radiación sincrotrónica intensa (brillo).

Para utilizar la radiación X emitida en un laboratorio de sincrotrón en un experimento, se precisa de sofisticados componentes (óptica, sistemas de vacío, etc.) que posibilitan que la radiación sea utilizada en los rangos específicos de energía de fotones con la más alta resolución: ultravioleta, rayos X blandos, o rayos X duros. Entre estos componentes se incluyen dispositivos para enfocar, filtrar, y reflejar la radiación X.

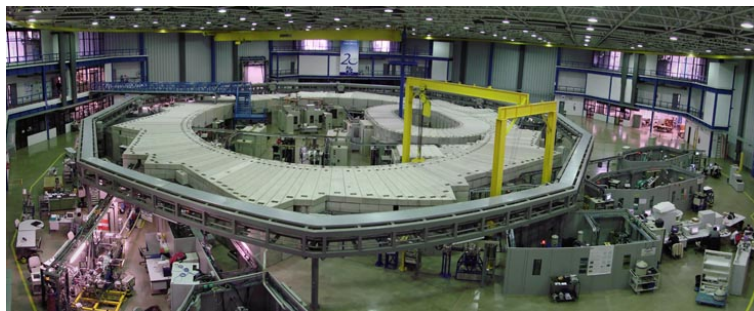
En las líneas con energías menores a 4 keV (rayos X blandos y ultravioleta) se requiere la utilización de alto y ultra alto vacío, ya que los gases absorben fuertemente la radiación en este rango energético. Para líneas de mayor energía (rayos X duros), no es necesaria la ausencia de gases, por lo que el arreglo experimental es menos sofisticado.

Los espejos tienen varias funciones, como por ejemplo focalización, división de la radiación, control de la polarización o filtración. Debe minimizarse y optimizarse su empleo, ya que en cada reflexión existe pérdida de energía.

Los monocromadores permiten seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda. Para radiación UV se utilizan monocromadores de rejilla y para rayos X duros, monocromadores de cristal.

Las rendijas permiten colimar y filtrar la luz. Muchas veces se utiliza un juego de dos rendijas: una antes y otra después del monocromador.

Por último se encuentran los detectores o analizadores, cuya función es registrar los efectos de la interacción radiación-materia.



*Figura 3: Acelerador de partículas del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil*

#### 4.1.4 Interacción de la radiación con la materia

Las espectroscopías de absorción de rayos X se basan en la interacción radiación-materia, en la que diferentes efectos (fotoemisión, producción de pares y absorción) pueden tener lugar, de acuerdo a las longitudes de onda de la radiación incidente y la sección eficaz total del material sobre el que tal radiación incide.

El proceso de interacción de la radiación con la materia puede ser descrito a través del coeficiente  $\mu$  (denominado de absorción).

Para arreglos experimentales de absorción de la radiación por transmisión se considera la ley de Beer-Lambert-Bouguer:

$$I_f(x, \omega) = I_0(0, \omega) e^{-\mu(\omega)x} \quad (1)$$

donde  $x$  es el espesor de la muestra, y el coeficiente de absorción  $\mu$ , que depende de la energía ( $\omega$ ) y de la composición del material, puede ser descrito en función de la intensidad incidente  $I_0$  y de la intensidad luego de atravesar la muestra  $I_f$ .

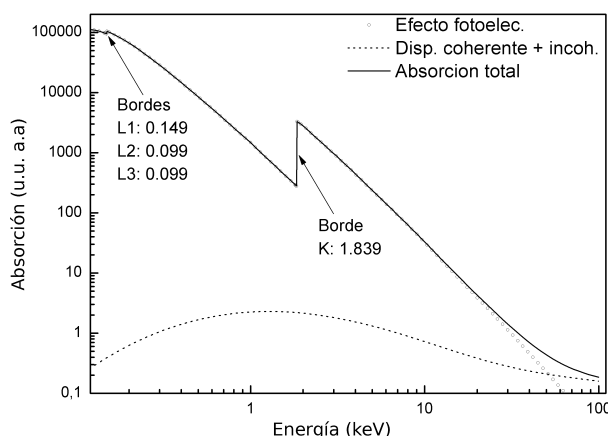
Para arreglos experimentales de absorción de la radiación por colección total de electrones (TEY, por sus siglas en inglés) y fluorescencia, el coeficiente de absorción es proporcional a:

$$\mu_{(TEY)} \propto \frac{I_{(TEY)}}{I_{(0)}} \quad (2)$$

$$\mu_{(F)} \propto \frac{I_{(F)}}{I_{(0)}} \quad (3)$$

Donde  $I_{TEY}$  es la corriente colectada sobre la muestra, e  $I_F$  es la corriente producida por el efecto de fluorescencia en el detector (de fluorescencia)

El coeficiente  $\mu$  está determinado por los diversos procesos elementales que suceden en la interacción radiación-materia, como lo son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, el efecto Thompson, la producción de pares electrón-positrón, y los procesos de decaimiento estimulado, entre otros. Sin embargo, el efecto fotoeléctrico resulta ser el preponderante en la región de energías para los fotones incidentes en un experimento típico de absorción de rayos X, como puede verse en la figura 4.



*Figura 4: Absorción del Si en función de la energía, para un experimento de absorción de rayos X. Se observa que en la región graficada el proceso dominante es el fotoeléctrico. El gráfico fue realizado en base al algoritmo de G. Bunker (Bunker 2010)*

Los fotones son absorbidos por los electrones más ligados (por ejemplo, los electrones correspondientes a los niveles 1s, 2s o 2p). Cuando los rayos X incidentes tienen una energía igual a la energía de unión de un electrón del *core*, se produce un aumento brusco de la absorción dando origen a lo que se denomina borde de absorción y regiones post-borde de absorción.

#### 4.1.5 Borde de absorción

Un borde de absorción corresponde a la promoción de un electrón ligado al *core* a niveles ligados desocupados o al continuo (Newville 2014). En la absorción de rayos X para la capa K, el potencial de ionización 1s es la energía umbral (caracterizada por un escalón de absorción) para transiciones a estados continuos. Cabe aclarar que, en las espectroscopías de rayos X, las transiciones de menor energía ocurren a energías fotónicas menores que la del potencial de ionización. Estas transiciones involucran estados energéticos finales debajo del nivel vacío, que corresponden a los orbitales de Rydberg, típicos de la región XANES (Stöhr 1992).

A lo largo de este trabajo, se usará la nomenclatura canónica Si-K XANES para hacer referencia a la espectroscopía XANES en el borde de absorción K del silicio y Al-K XANES para hacer referencia a la espectroscopía XANES en el borde de absorción K del aluminio. En la tabla 3 se detallan las transiciones correspondientes a cada borde de absorción.

*Tabla 3: Nomenclatura usada en XAS para los bordes de absorción*

Borde	Estado inicial	Estado final
K	1s	np
L <sub>1</sub>	2s	np
L <sub>2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	nd
L <sub>3</sub>	2p <sub>3/2</sub>	nd

#### 4.1.6 XANES y EXAFS

La estructura cercana al borde de absorción de rayos X (XANES, por sus siglas en inglés) se define como la región del espectro XAS dominada por una fuerte dispersión de fotoelectrones que se extiende unos 40/50 eV por encima del borde de absorción. XANES es de gran interés en muchos campos científicos, debido a su capacidad para proveer información química local en materiales complejos y desordenados (Ankudinov et al. 1998).

Los bordes de absorción de rayos X tienen una estructura fina que contiene una gran variedad de información. Los espectros XANES generalmente se interpretan vía tres enfoques: teoría de orbitales moleculares, teoría de funcional densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y teoría de dispersión múltiple.

La estructura fina de absorción extendida de rayos X (EXAFS, por sus siglas en inglés) se define como la región oscilante del espectro XAS que comienza a partir de los ~50 eV por encima del borde de absorción y se extiende por encima de los 900 eV del borde. EXAFS permite conocer las distancias interatómicas entre el átomo que absorbe la radiación X y sus vecinos, y calcularse el número de coordinación y el desorden térmico/estructural de los átomos vecinos al átomo absorbente.

Las oscilaciones descendientes que aparecen luego del pico de absorción corresponden a las interacciones de onda entre el fotoelectrón eyectado y los electrones que rodean al átomo absorbente. Los átomos vecinos se denominan átomos retrodispersores, ya que las ondas emitidas por el átomo absorbente cambian sus recorridos cuando interactúan con estos átomos vecinos, retrodispersándose. La interferencia entre ambas ondas origina los máximos y mínimos en las oscilaciones EXAFS. Estas oscilaciones son también características de los átomos circundantes y sus distancias al átomo central, dado que variar las distancias resultaría en recorridos de retrodispersión diferentes, y ,como resultado, diferentes interacciones de ondas. Además, esta interacción de ondas dependerá del tipo de dispersión, ya que el recorrido seguido por una onda a veces involucra la interacción con un átomo intermedio, o incluso múltiples átomos, antes de regresar al átomo absorbente (a esto se lo denomina dispersión múltiple) (Wong y Alamillo 2013).

XANES se distingue de EXAFS por una dispersión mucho más fuerte del fotoelectrón debida a los átomos vecinos –en general, el análisis estándar EXAFS de dispersión simple no es válido para la región XANES, y la dispersión múltiple debe ser tomada en cuenta (Kelly et al. 2008). Esto significa por un lado que la estructura cercana al borde es más difícil de interpretar que EXAFS, pero que, por otro lado, contiene información extra. Desde un punto de vista estructural, XANES es susceptible a correlaciones posicionales multiatómicas, y en principio puede ser usada para determinar valores de

ángulos de enlace, simetrías de sitio, etc., que no son directamente obtenibles por otras técnicas (Durham, Pendry, y Hodges 1982).

#### 4.1.7 Consideraciones generales para la región XANES

La espectroscopía XANES está asociada con el proceso de excitación de un electrón de niveles profundos ligados a estados desocupados ligados o cuasi-ligados. Los estados ligados desocupados están ubicados por debajo de la energía umbral de absorción, y los estados cuasi-ligados están ubicados en el continuo por encima del umbral en una zona cercana (no mayor a los 100 eV).

Es conocido el hecho de que no existe una teoría capaz de explicar y predecir todos los efectos presentes en la región XANES (Rehr y Ankudinov 2005). Para cada situación es necesario usar, y a veces implementar *ad-hoc*, una metodología particular y apropiada de análisis.

Para el análisis de los resultados espectroscópicos de estados electrónicos ligados es necesario describir el estado inicial, el estado final y la sección eficaz de absorción en función del Hamiltoniano de interacción. Esto involucra proponer modelos que consideren diversos efectos propios de los procesos involucrados para indagar sobre la estructura atómica. En todo proceso de ionización hay producción de huecos, y esto tiene al menos tres efectos relevantes que deben ser considerados en los modelos propuestos (Henderson, de Groot, y Moulton 2014): a) el átomo tiene un electrón menos en sus niveles profundos, lo que es equivalente a pensar que ha incrementado en uno su número atómico; b) estados ligados profundos con momento angular no nulo dan lugar a desdoblamientos propios del acoplamiento espín-órbita; y c) estados ligados profundos con momento angular no nulo dan lugar a fuertes interacciones coulombianas de valencia.

Por otro lado, en la región XANES la energía cinética de los fotoelectrones es pequeña y los átomos vecinos ejercen fuertes efectos dispersivos sobre aquellos (Natoli y Benfatto 1986). Esto tiene como consecuencia que, para esas energías, la teoría semi-clásica de la dispersión contiene factores que son divergentes por lo que se dificulta el tratamiento matemático desde este abordaje teórico.

#### 4.1.8 Consideraciones empíricas para la región XANES

Más allá de la imposibilidad de contar con una teoría capaz de sintetizar en ella todos los efectos presentes en esta región, existe la posibilidad de interpretaciones de índole empírica obtenida por la acumulación de datos experimentales, de los que pueden extraerse determinadas regularidades las que se corresponden con algunos aspectos de la naturaleza del sistema estudiado, por lo que se dice que los espectros XANES son una huella digital de tal sistema (Li et al. 1993). En el presente apartado resumimos algunas de estas características.

##### Región de pre-picos

Esta región está caracterizada por las transiciones que ocurren entre estados ligados de niveles profundos y estados ligados desocupados localizados inmediatamente por debajo del nivel de vacío (a pocos eV de la energía umbral de ionización). Este tipo de transiciones dependen, en primer orden, del estado de oxidación y de la geometría local, y también la forma e intensidad de la transición depende de la distribución de espín (Farges 2005; Waychunas, Apte, y Brown 1983).

Los pre-picos están asociados con distorsiones geométricas de los entornos y ruptura de centrosimetrías, lo que transforma en permitidas las transiciones dipolares que en otro caso son prohibidas. A la vez, en teoría de orbitales moleculares esto puede ser interpretado como una mezcla de orbitales desocupados accesibles.

Por todo lo anterior es necesario el estudio de compuestos de referencia bien conocidos estructuralmente y electrónicamente mediante otras técnicas, con el objetivo de conocer las características de los pre-picos, correlacionando la intensidad y la energía de cada uno de ellos con geometría y el estado de oxidación del elemento absorbente.

### **Posición en energía del Borde de Absorción**

Se ha demostrado, para toda serie de compuestos químicamente similares (i.e., óxidos de un mismo metal), que para las transiciones electrónicas de estados ligados existe una relación lineal entre la posición en energía del borde de absorción y el estado de oxidación estequiométricamente formal. Es decir, la comprobación de esta regla general permite conocer el estado de oxidación promedio de un determinado elemento en un dado material mediante la determinación de la energía del borde de absorción. Para ello se necesita un conjunto de referencias del mismo tipo de compuestos con estado de oxidación conocida para el elemento en cuestión. Esto permite realizar una calibración que relacione la energía del borde de absorción con el estado de oxidación promedio. De esta forma se tiene una expresión lineal que relaciona la energía del borde con el estado de oxidación promedio, el que puede ser obtenido inmediatamente luego de medir la posición del borde de absorción (Petit et al. 2001; Wilke et al. 2001).

El hecho de que existan corrimientos del borde de absorción para diferentes estados de oxidación, está relacionado con las interacciones entre la densidad electrónica de los estados finales y la densidad electrónica con huecos en los estados ligados más profundos.

### **Picos de Resonancia: posición e intensidad**

En procesos de fotoabsorción y fotoionización, en general, es típica la presencia de picos de absorción por encima de la energía del borde de absorción. Estos picos se denominan picos de resonancia (o de resonancia en el continuo). Para describir este proceso existen dos modelos: a) un electrón eyectado es atrapado por una barrera de potencial, de la cual puede emerger hacia el continuo por efecto túnel, y b) los picos de resonancia se deben a la presencia de orbitales moleculares desocupados embebidos en el continuo. Debe remarcarse que ambos enfoques son complementarios, y dan una descripción adecuada del fenómeno (Chaboy, Benfatto, y Davoli 1995; Bart et al. 1993).

La identificación de tales picos está afectada por la resolución (intrínseca y experimental), y no siempre puede realizarse una asignación sencilla. Por otro lado, existe una interpretación que permite relacionar la energía de los picos de resonancia con las longitudes entre vecinos dispersores o del enlace molecular. La validez de esta regla, conocida como regla de Natoli, ha sido ampliamente discutida en la literatura y se sabe que puede ser aplicada en una amplia gama de ejemplos, en particular cuando los enlaces involucrados son predominantemente iónicos (Rehr 1993).

A su vez, la intensidad de los picos de resonancia representa la densidad de estados desocupados accesibles para los electrones eyectados en el proceso de fotoabsorción, lo que puede ser correlacionado con la densidad de huecos generados en los niveles profundos ligados. Esto, por ejemplo, permite estudiar los efectos de transferencia de carga o los efectos de dislocación que producen el solapamiento de orbitales (Rehr, Albers, y Zabinsky 1992).

Se sabe, de acuerdo a la experiencia, que tanto la intensidad de picos de resonancia como la distancia entre ellos están asociados al tamaño de “clúster”. Junto a esto, los picos en la región previa al borde de absorción contienen información del entorno local del átomo absorbente.

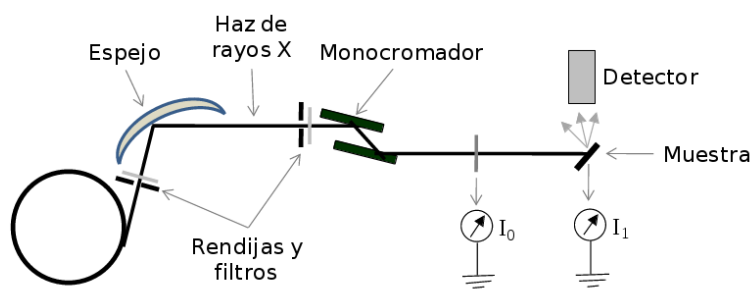
#### **4.1.9 Consideraciones experimentales para la región XANES**

A los meros efectos del presente trabajo, describiremos a continuación y de manera genérica el arreglo experimental de las líneas de absorción de rayos X blandos ( $E < 4000\text{eV}$ ).

En la figura 5 se muestra esquemáticamente una línea de absorción de rayos X blandos. Un conjunto de rendijas y filtros coliman al haz de fotones, en las direcciones horizontal y vertical, que emerge del anillo de almacenamiento antes que el mismo llegue a un espejo de enfoque (toroidal). El haz de fotones vuelve a pasar por un conjunto de rendijas y filtros, los que permiten ajustar su tamaño horizontal y vertical y controlar las reflexiones espurias producidas en el espejo. El haz incide sobre un monocromador de doble cristal para sintonizar el rango de energía de trabajo en una posición fija independiente de la energía. La intensidad del haz de fotones  $I_0$  se mide como corriente de reposición de electrones en delgadas láminas (Al, C, Au, etc.) interpuestas en la trayectoria del haz. Este haz incide sobre la muestra, y ocurren los procesos inherentes a la absorción de rayos X. Según sea el experimento que se desee realizar será la modalidad de detección utilizada. Se deben utilizar así detectores de fotones (para el caso de fluorescencia) o de electrones (para medir tanto en modos de corriente total o electrones Auger). Uno de los más utilizados por su simpleza es el de la de reposición total de electrones TEY (del inglés Total Electron Yield). Este método de detección se realiza midiendo simplemente la corriente total de reposición de electrones  $I_t$ , la que es proporcional a la pérdida de electrones que sufre la muestra al incidir sobre ella la radiación X y puede ser detectada en el portamuestras cuando la muestra y el portamuestras están conectados eléctricamente y este a su vez aislado eléctricamente del resto del montaje experimental. La señal de absorción se obtiene realizando el cociente entre la corriente de reposición  $I_t$  y la corriente incidente  $I_0$ .

Toda la línea se encuentra en ultra alto vacío. Las muestras están colocadas en cámaras, en las que se debe trabajar típicamente a una presión menor a los  $10^{-7}$  Torr. Tanto el espejo como el monocromador están a presiones por debajo de los  $10^{-9}$  Torr, lo que hace que se deba trabajar con diferentes tipos de precauciones, como el degasado repentino de las muestras, lo que podría aumentar drásticamente la presión y dañar válvulas y sensores.





*Figura 5: Esquema convencional de una línea de absorción de rayos X blandos*

#### 4.1.10 Complementariedad de las espectroscopías XANES

Hay mucha información química contenida en la región XANES, destacándose la valencia formal (muy difícil de determinar experimentalmente de un modo no destructivo) y de entornos de coordinación. Por ello, XANES puede ser utilizado como técnica de huella digital para identificar fases. (Newville 2014)

La técnica XANES, desde mediados de la década de 1980, es ampliamente utilizada para la caracterización de materiales, sean estos sólidos, líquidos o en fase gaseosa (Koningsberger y Prins 1988), debido a las múltiples determinaciones que pueden realizarse mediante la misma. XANES puede ser empleada para obtener:

- Estados de oxidación promedio de un sistema (Petit et al. 2001; Wilke et al. 2001);
- Coordinación local del átomo absorbente (Farges 2005);
- Distancias promedios y ángulos de enlace entre el átomo absorbente y los átomos de su entornos (Rehr, Albers, y Zabinsky 1992);
- Distorsiones en las geometrías locales al átomo absorbente (Waychunas, Apte, y Brown 1983);
- Número de estados desocupados para transiciones electrónicas dipolares mediante análisis de línea blanca (Bart et al. 1993);
- Transferencia de carga (Vlček y Zális 2007);
- Dicroísmo magnético circular (Scherz, Wende, y Baberschke 2004);

La enunciación realizada no agota todos los usos de esta técnica, sino que es ilustrativa de su versatilidad y complementariedad respecto de técnicas de caracterización como lo son EXAFS, Difracción de Rayos X (XRD, de su sigla en inglés), Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS, de su sigla en inglés), Espectroscopía de Electrones Auger (AES, de su sigla en inglés), Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR, de su sigla en inglés), entre otras.

La selectividad química es una de las mayores ventajas que ofrece la espectroscopía de absorción de rayos X. Cada elemento que compone un dado material puede ser estudiado de manera independiente seleccionando la energía de fotones incidentes en las regiones próximas al borde de absorción del elemento bajo estudio.

## 4.2 Cristalografía por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

La cristalografía por difracción de rayos X (DRX, o XRD por sus siglas en inglés) es una técnica que permite estudiar las estructuras cristalinas de los distintos cristales presentes en una muestra. El fundamento de este método es la detección de la difracción de los rayos X ocasionada por la presencia de una distribución ordenada de átomos en una red cristalina. Al tener las redes cristalinas una estructura tridimensional con un arreglo periódico de átomos, en distintas orientaciones del cristal podemos observar una sucesión equidistante de planos atómicos. Son estos planos los que generan un fenómeno de interferencia con los rayos X monocromáticos emitidos por el equipo, y es posible hallar los máximos de interferencia gracias a la ley de Bragg, según:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia. Como las familias de planos atómicos en las distintas direcciones son diferentes entre sí, para un dado cristal podremos obtener varios conjuntos de valores ( $d, \theta$ ) para los cuales se produzca una interferencia constructiva. Si graficamos la intensidad del haz reflejado/refractado en función de  $\theta$  (o más comunmente, debido al diseño de los equipos de difracción, de  $2\theta$ ), obtendremos un difractograma, característico del cristal estudiado, y por lo tanto usado como huella dactilar de dicho cristal. Es posible (aunque no es el objetivo del presente trabajo), estudiar los espaciamientos interplanares y, en general, la estructura cristalina de un cristal. En una mezcla policristalina, el difractograma obtenido es una suma de los difractogramas de cada cristal, pudiendo usarse esta técnica para la identificación de fases cristalinas presentes. Cabe aclarar que la información que pueda extraerse de un difractograma dependerá de la naturaleza de la microestructura de la muestra (cristalinidad, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura), la complejidad de la estructura del cristal (número de átomos en la celda unidad, volumen de la celda unidad) y la calidad de los datos experimentales (funcionamiento del instrumento, conteo estadístico).

La cristalografía por difracción de rayos X de polvos (XRPD, por sus siglas en inglés) es una variante de la técnica anteriormente descrita, en la que la muestra se encuentra en forma de polvo. Esta variante es factible dado que, suponiendo una buena distribución de los granos del polvo, al ir variando el ángulo de incidencia (o el ángulo entre el haz incidente y el haz detectado,  $2\theta$ ), todas las orientaciones cristalográficas de las distintas fases pueden ser analizadas. Para poder cumplir con esta suposición, se debe tener especial cuidado al preparar la muestra y colocarla en el portamuestras, ya que podríamos favorecer una orientación preferencial (por ejemplo, si se hace un movimiento de “arrastre” al presionarlos), con lo cual algunos picos podrían desaparecer por no ser detectados.

Además, hay que tener especial cuidado en que la muestra tenga una superficie plana, de lo contrario algunos picos podrían correrse de su posición real en el difractograma (Clearfield et al. 2008; Smart y Moore 2005).

Es sabido que la técnica de difracción de rayos X precisa de suficiente interferencia constructiva entre los haces de rayos X difractados por los planos cristalinos. Considerando las configuraciones experimentales típicas (intensidad de la fuente de rayos X, ancho de monocromador y sensibilidad del detector), el dominio cristalino que genera un pico debe tener un tamaño mínimo. Por ende, dominios cristalinos por debajo de ese límite no tienen señal en un difractograma empleado para caracterización de minerales como los empleados en este trabajo. Otro punto a tener en cuenta es el dominio cristalino en los materiales bidimensionales, como las arcillas estudiadas en el presente trabajo.

Para realizar distinto tipo de tratamiento de los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos X se han desarrollado diferentes métodos, y entre ellos se encuentra el método de refinamiento Rietveld (Rietveld 1969). Este método es una técnica desarrollada para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones. Actualmente, su uso se ha extendido a la realización de análisis estructurales, determinación de defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de polvos por rayos X.

El método consiste en ajustar, punto a punto, las intensidades experimentales ( $y_i^{obs}$ ) correspondientes a todo el espectro, con las calculadas ( $y_i^{cal}$ ) en base a un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo utilizado son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos de los miles de  $y_i$  pertenecientes al difractograma (Bish y Howard 1988).

## **Técnicas complementarias**

### **4.3 Termogravimetría y análisis térmico diferencial**

La termogravimetría (TG) es una técnica de caracterización térmica que permite estudiar la masa de una muestra analizada en función de la temperatura. Así, podemos determinar las pérdidas o ganancias de masa, dadas por procesos químicos como secados, descomposiciones, oxidaciones, etc. El equipo termogravimétrico consta de un horno programable dentro del cual se coloca la muestra en un platillo, soportado en el extremo del brazo de una balanza de precisión, que cuenta con una termocupla que permite sensar la temperatura de la muestra. Al aumentar la temperatura del horno con un programa determinado, se puede conocer la temperatura real y la masa de la muestra, pudiendo calcularse las pérdidas de masa debidas a la calcinación y los rangos de temperatura en los que estas suceden (Rouquerol, Rouquerol, y Llewellyn 2006).

El análisis térmico diferencial (ATD, o DTA por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización térmica que permite estudiar la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia en función de la temperatura de la referencia. Usando una referencia que no presente transformaciones químicas o estructurales en el rango de T que se utilice, y suponiendo que la capacidad calorífica de la referencia y la muestra sean similares, se pueden estimar temperaturas de reacción o transformación de

fases y los calores puestos en juego. El equipo utilizado es idéntico al descrito para termogravimetría, exceptuando el añadido de un segundo brazo con un platillo para colocar la referencia, el cual también tiene una termocupla (Mackenzie 1966).

A diferencia de la termogravimetría, el análisis térmico diferencial es una técnica cualitativa, ya que la posición de las características de la curva depende fuertemente del equipo usado para realizar la medida.

#### **4.4 Distribución de tamaños aparentes de partículas**

Es de gran interés conocer la distribución de tamaños de partículas. Ya que las partículas no tienen una forma homogénea, se define el tamaño de partícula como el diámetro de una esfera equivalente a la partícula medida. Esta esfera equivalente podría ser, por ejemplo, una esfera con el mismo área superficial que la partícula, una esfera de diámetro igual al diámetro menor o mayor de la partícula o una esfera de igual volumen que la partícula.

La medición se basa en el principio de dispersión de la luz y en el uso de modelos teóricos a partir de la teoría de la dispersión de Mie. La solución de Mie asume que las partículas son esféricas y homogéneas, y requiere el conocimiento o estimación del índice de refracción (real e imaginario) de las partículas y el índice de refracción del medio dispersante (Lee Black, McQuay, y Bonin 1996).

#### **4.5 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es un tipo de microscopía electrónica que produce imágenes de una muestra barriéndola con un haz de electrones, permitiendo estudiar la topografía superficial de muestras sólidas.

Se basa en la emisión termoiónica de un haz de electrones primarios a partir de un filamento de tungsteno. Éstos son colimados hacia la muestra con una serie de lentes electromagnéticas. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones, se generan electrones secundarios, electrones primarios retrodispersados, rayos X característicos de los átomos presentes en la muestra, absorción de electrones y electrones Auger. La forma más común de detección en SEM es la detección de electrones secundarios.

Las muestras no conductoras deben ser recubiertas con una capa de material conductor (generalmente oro o plata), para evitar que se carguen superficialmente. Las muestras pueden modificarse por el alto vacío, la T o el bombardeo electrónico.

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) analiza los rayos X característicos de los átomos presentes en la muestra, permitiendo hacer un estudio cualitativo y semi-cuantitativo de la misma. Ya que estos rayos X se originan por la interacción entre el haz de electrones y los átomos presentes en la muestra, puede mapearse la presencia de distintos átomos en la superficie del sólido estudiado (Goldstein et al. 1992).

## 4.6 Potencial $\zeta$

El potencial  $\zeta$ , pronunciado (y frecuentemente llamado) potencial zeta, de una dispersión se define como la diferencia de potencial entre el medio dispersante y la capa estacionaria de líquido unida a la partícula dispersada.

El interés de estudiar el potencial  $\zeta$  se debe a poder utilizarlo como un indicativo de la estabilidad de una dispersión. Mientras mayor sea el valor absoluto del potencial  $\zeta$  de una dispersión, mayor serán las fuerzas coulombianas repulsivas entre dos partículas, logrando que estas no se atraigan, aglomeren y floculen. Además, puede llegar a conocerse un determinado pH para el que el potencial  $\zeta$  sea nulo, el punto isoeléctrico. El conocimiento de este valor (en un medio dispersante conocido) suele usarse como caracterización del sólido dispersado.

El potencial  $\zeta$  no puede medirse directamente, sino que se calcula usando modelos teóricos y mediciones experimentales de movilidad. En una celda cargada con la dispersión se inserta un electrodo doble, el cual genera un campo eléctrico que causa un movimiento electroforético de las partículas en dispersión. Se mide la movilidad electroforética de las partículas a partir del efecto Doppler de un haz láser incidente en la celda. Usando la teoría de Smoluchowski, se puede calcular el potencial  $\zeta$  (Bard y Faulkner 2001; Hunter 1988).

## 5 Materiales y métodos

En el presente capítulo precisaremos las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el presente trabajo. Primero mostraremos un diagrama de flujo general de los procedimientos realizados, presentaremos las características del material arcilloso empleado y explicaremos el tratamiento térmico realizado. Luego detallaremos las condiciones experimentales, así como los equipos utilizados, para las distintas técnicas de caracterización empleadas, las cuales, como ya dijimos, distinguiremos en dos categorías, técnicas de caracterización estructural y técnicas complementarias.

### 5.1 Metodología general de trabajo

Para alcanzar los objetivos propuestos, utilizamos una bentonita comercial argentina, le realizamos dos procesamientos térmicos simples. Estudiamos las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas, de las muestras por la técnica espectroscópica XANES (borde K de Si y Al). Compatibilizamos las interpretaciones con estudios cristalográficos obtenidos por difracción de rayos X.

Adicionalmente, realizamos caracterizaciones complementarias, a saber, análisis térmico diferencial, termogravimetría, medición de tamaño de partícula aparente, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X de energía dispersiva y potencial  $\zeta$ .

En la figura 6 puede observarse un esquema a modo de organigrama de la metodología experimental empleada.

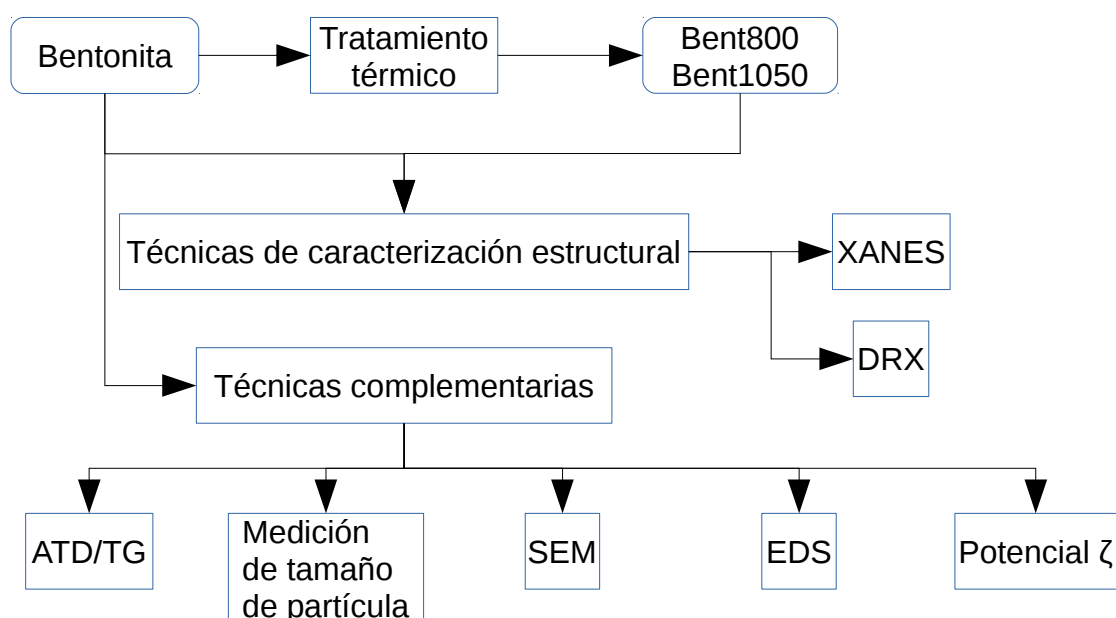


Figura 6: Esquema de la metodología empleada

## 5.2 Origen y propiedades de la bentonita natural

La bentonita estudiada es un producto comercial industrial, se trata de la bentonita Del Lago perteneciente a la empresa minera Castiglioni Pes y Cía. Esta bentonita es extraída de un yacimiento ubicado en las márgenes del lago Pellegrini, en la localidad de Cinco Saltos, provincia de Río Negro, Argentina.

En la tabla 4 se aprecian algunas importantes características de la bentonita Del Lago.

*Tabla 4: Propiedades físicas de la bentonita Del Lago (“Castiglioni Pes y Cia. (página web)” 2016)*

Propiedades	Valores
Granulometría	99,5% en tamiz de #200 (0,053mm)
Peso específico real	2,21 g/cm <sup>3</sup>
Peso específico aparente	0,95 g/cm <sup>3</sup>
pH (suspensión en agua 6%)	8,5
Dureza en escala Mohs	1 a 1,5
Color	Crema

La bentonita Del Lago presenta un máximo de 1% de impurezas, contándose entre ellas CaO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O (según especificaciones de la empresa).

En la página de la empresa se puede acceder a más información acerca de propiedades de interés industrial (“Castiglioni Pes y Cia. (página web)” 2016).

## 5.3 Procesamiento de la bentonita natural

Calcinamos muestras de 20 g de bentonita sin compactar a temperaturas finales de 800°C y 1050°C, soportadas en cápsulas de porcelana, usando un horno eléctrico con elementos calefactores de aleación kantal, usando una atmósfera de aire. El programa realizado consistió de rampas a 5°C/min hasta llegar a la temperatura final, seguido de 15 minutos de meseta.

A lo largo del presente trabajo, se denominan como Bent0 a la bentonita sin procesamiento térmico, Bent800 al producto de calcinación a una temperatura final de 800°C y Bent1050 al producto de calcinación a una temperatura final de 1050°C.

## Técnicas de caracterización estructural

### 5.4 Espectroscopía XANES

En el presente trabajo sólo emplearemos la técnica espectroscópica XANES, ya que EXAFS no puede ser utilizada con aluminosilicatos debido a que el borde de absorción de Si y el de Al tienen una distancia relativamente pequeña ( $\sim 300$  eV), por lo que la región EXAFS del Al se superpone en la región EXAFS de Si y su resolución depende de un procesamiento de datos más sofisticado.

#### 5.4.1 Obtención de espectros

Los espectros Si-K XANES y Al-K XANES de los minerales aluminosilícicos (Bent0, Bent800 y Bent1050) y de las referencias (cuarzo, cianita, kaolinita, oblea de Si(100) y SiO<sub>2</sub> amorfo para Si-K XANES,  $\alpha$ -alúmina, cianita, gibbsita, kaolinita y mullita para Al-K XANES) fueron colectados en los modos de fluorescencia y rendimiento total de electrones (TEY) en la línea Soft X-Ray Spectroscopy (SXS) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). El monocromador usado fue YB66, con una resolución de aproximadamente 2 eV para una abertura de rendija de 2 mm (bordes Al) y InSb(111) con una resolución de aproximadamente 1 eV para una abertura de rendija de 1 mm (bordes Si). Los minerales aluminosilícicos fueron molidos hasta obtener un polvo fino, y las muestras de polvo se presionaron uniformemente sobre cinta de carbón soportada en un portamuestra de aleación de diferentes metales exclusivamente diseñado para la línea SXS.

#### 5.4.2 Tratamiento de datos XANES

En este apartado usaremos espectros de muestras de referencia (mullita comercial M72 y  $\alpha$ -alúmina) para ejemplificar el tratamiento de datos XANES.

##### Determinación del borde de absorción

La posición del borde de absorción es determinada buscando el máximo de la derivada primera (punto de inflexión) del espectro de absorción, como puede apreciarse en la figura 7.

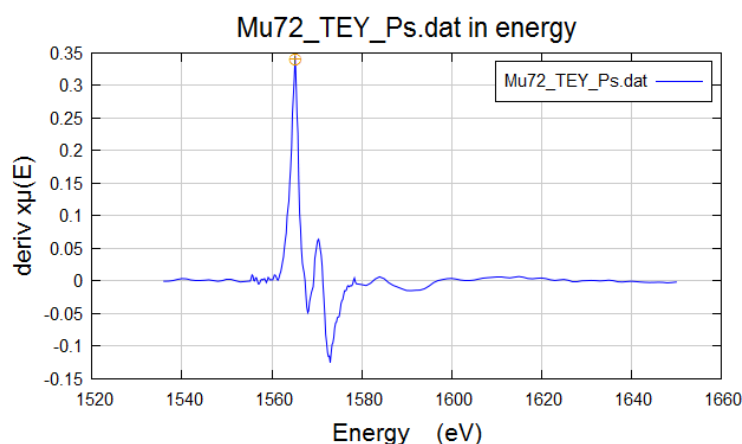


Figura 7: Determinación de la posición del borde de absorción, para el espectro Al-K XANES Al-K de la referencia mullita



## Normalización de espectros

Para comparar y modelar los espectros XANES, los espectros de absorción medidos son normalizados. Una comparación visual de espectros superpuestos de muestras y referencias permite formar una idea de las especies presentes en las muestras. La normalización es el proceso por el cual se estandarizan los espectros XANES, permitiendo remover las variaciones entre muestras debido a efectos de concentración del elemento absorbente, preparación y espesor de muestra y el tipo y respuesta del detector. Es destacable el hecho de que la normalización no modifica el punto de inflexión del espectro.

El proceso de normalización involucra un ajuste del espectro XANES en las regiones pre y post-borde. La región pre-borde suele ajustarse con una función lineal, mientras que la región post-borde suele ajustarse con una función cuadrática. Las curvas generadas por estos ajustes se extrapolan hasta el borde de absorción y se restan, cuyo resultado se denomina salto de borde. El espectro normalizado es producido al restar a todo el espectro la línea pre-borde, y luego dividiéndolo por la altura del borde, obteniendo un espectro donde el salto de borde sea igual a 1 y la región pre-borde tenga una absorción de 0. Como la región post-borde tiene otra pendiente o curvatura, la normalización no logra que esta región oscile en torno a 1. Un proceso posterior, conocido como “achataado” (*flattening*, en inglés), permite que la región post-borde oscile alrededor de la absorción unitaria. Para esto, se sustrae la diferencia de pendiente entre la región post-borde y pre-borde, aplicándose sólo en la región post-borde (Kelly et al. 2008).

Las regiones previa y posterior (fondo de normalización) al borde de absorción fueron procesadas con el programa Demeter Athena vía métodos convencionales (Ravel y Newville 2005), como puede apreciarse en la figura 8.

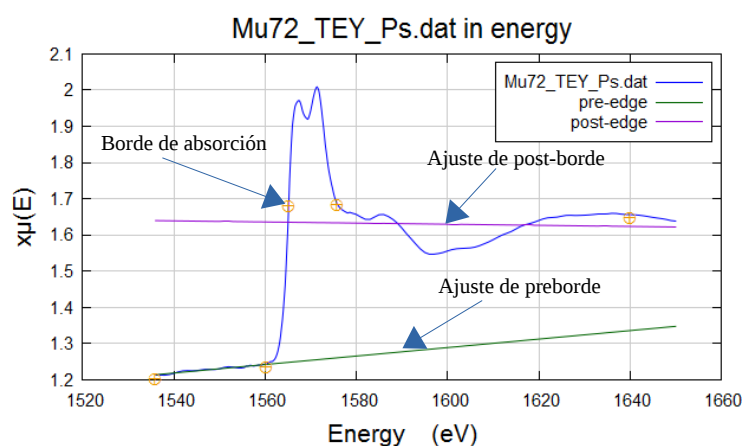


Figura 8: Procesado de regiones previa y posterior al borde de absorción, para el espectro Al-K XANES de la referencia mullita

En la figura 9 puede observarse el espectro Al-K XANES normalizado y “achataado” de mullita.

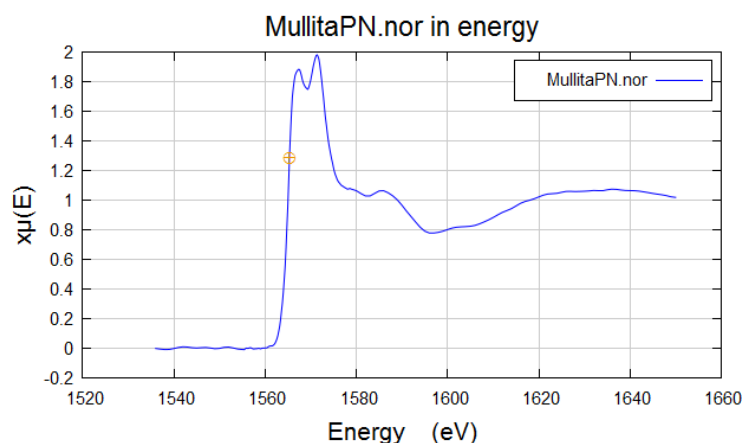


Figura 9: Espectro Al-K XANES normalizado y "achatao" de la referencia mullita

### Ajuste por mínimos cuadrados

Los ajustes fueron realizados con el programa WinXAS, usando la opción de ajuste por mínimos cuadrados (Least-Squares Fit) (Ressler 1998), como puede verse en la figura 10.

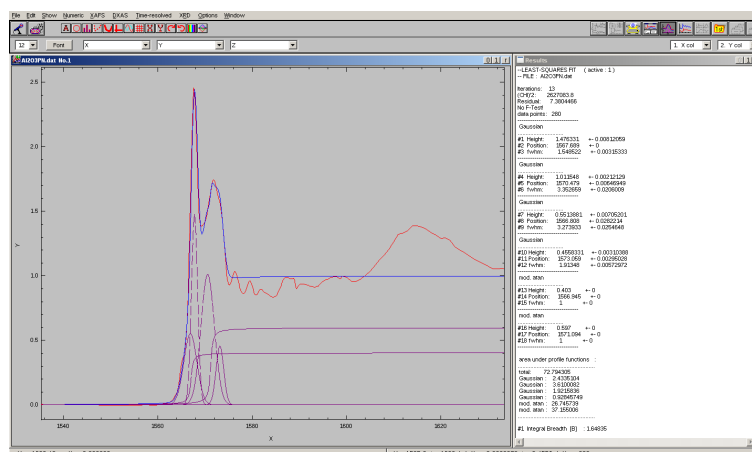


Figura 10: Captura de pantalla del programa WinXAS, donde se muestra el ajuste realizado (azul) para el espectro (rojo) de la referencia de  $\alpha$ -alúmina. En el eje x se representa la energía del haz incidente en eV, mientras que en el eje y se representa la absorción en unidades arbitrarias

En el ajuste por mínimos cuadrados de los espectros Si-K XANES, fijamos la posición de la función arcotangente al valor de la posición del borde de absorción.

En el ajuste por mínimos cuadrados de los espectros Al-K XANES se debe considerar el uso de dos funciones arcotangente (Kato et al. 2001). Fijamos la posición de la primera arcotangente al valor de la posición del borde de absorción, y la posición de la segunda arcotangente con una diferencia a la primera arcotangente igual a la diferencia entre los picos principales. Además, la suma de las alturas de

las arcotangentes debe ser igual a uno y la relación de alturas debe ser igual a la relación de áreas de los picos principales (Kato et al. 2001). Para determinar esta relación procedimos de manera secuencial, haciendo un primer ajuste asignando una altura de 0,5 a cada arcotangente, un segundo ajuste usando la relación de alturas de los ajustes de los picos principales como relación de alturas de las arcotangentes. Por último, hicimos un nuevo ajuste, tomando como relación de alturas de las arcotangentes la relación de áreas de los ajustes de los picos principales; iteramos este último ajuste hasta que la relación de áreas de los picos principales se mantuviera constante.

Tanto en la espectroscopía Si-K XANES como en Al-K XANES, la posición de los picos fue fijada, en todos los casos en los que fue posible, usando el valor nulo de las derivadas primeras (máximos de las funciones de ajuste); cuando no era posible, por formar un hombro, se determinó de manera aproximada y fue corregido por el ajuste de mínimos cuadrados.

## 5.5 Cristalografía por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld

El equipo utilizado es marca Philips PW 3710, con  $K_{\alpha}(\text{Cu})$  como radiación incidente y filtro de níquel. El equipo fue operado a 40 kV y 35 mA, y el barrido fue efectuado con un paso de  $0,04^{\circ}$  y 2 segundos por paso, en el rango entre  $2\theta = 3\sim 80^{\circ}$ .

El tratamiento de los difractogramas fue realizado siguiendo la estrategia utilizada por Conconi (Conconi et al. 2014). El difractograma obtenido fue analizado de la forma *search-and-match* de identificación de fases, usando el programa X'Pert Highscore 2.1b 2005.

Para realizar la cuantificación de las fases por el método de Rietveld, los difractogramas fueron analizados con el programa FULLPROF (Rodríguez-Carvajal 2001).

Los datos cristalográficos de inicio para cada fase fueron extraídos de la literatura. La secuencia de refinamiento se comenzó con el ajuste del corrimiento en  $2\theta$  por desplazamiento vertical de la muestra. Posteriormente se refinaron secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho a media altura (FWHM), los coeficientes de la función de pico (pseudo Voigt), y la orientación preferencial, con la función de March (Young 2002).



*Figura 11: Imagen del difractómetro Philips PW 3710*

## Técnicas complementarias

### 5.6 Termogravimetría y análisis térmico diferencial

Las medidas se realizaron en un equipo Rigaku Thermo plus EVO2. Se pesaron 37,100 mg, 36,940 mg y 40,760 mg de Bent0, Bent800 y Bent1050, respectivamente, y se las estudió mediante ATD/TG, usando un plato de Pt, referencia de alúmina, rampa de temperatura de 10°C/min, atmósfera de aire a 100 cc/min y un muestreo por segundo.



*Figura 12: Imagen del equipo Rigaku Thermo plus EVO2*

### 5.7 Distribución de tamaños aparentes de partículas

El equipo utilizado para las medidas de distribución de tamaño aparente de partícula es marca Malvern Mastersizer 2000. Cuenta con dos fuentes de luz, una fuente láser roja de He-Ne ( $\lambda=633\text{nm}$ ) y otra fuente LED azul ( $\lambda=466\text{nm}$ ).

Realizamos las medidas para la bentonita natural. Para ello, se realizó una dispersión en agua destilada (de composición desconocida, sólo importó que fuera lo suficientemente turbia), se le añadió hexametáfosfato de sodio como dispersante y se dejó reposar por 48 horas. Finalmente, se agitó usando un ultrasonido y se agregó al equipo.

Se debe controlar la turbiedad de la dispersión agregando agua destilada al equipo y controlando mediante el software que la dispersión (medio material heterogéneo) final tenga una dispersión (propiedad óptica) dentro de cierto rango de valores para cada fuente de luz.

El equipo realiza una serie de mediciones y estima la distribución de tamaños de partícula en base al modelo teórico y a los parámetros ópticos del material, que deben ser seleccionados por el operario.



*Figura 13: Imagen del equipo Malvern Mastersizer 2000*

## **5.8 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva**

La preparación de las muestras para microscopía consistió en la colocación de algunos miligramos de muestra sobre una cinta de carbono bifaz y el posterior metalizado con oro, sin llevar adelante una dispersión en agua. Se realizó una caracterización microestructural sencilla sobre la bentonita natural y sus productos de calcinación.

El microscopio SEM es marca JEOL JCM-6000. Las condiciones de uso fueron un potencial de 5kV, alto vacío, detector de electrones secundarios y aumentos de 100x, 500x, 1000x y 2000x.

El módulo para EDS es marca JEOL JED-2300 Analysis Station. El espectro EDS se obtuvo con un potencial de aceleración de 15 kV, una corriente de sonda de 1 nA, un aumento de 1000x y 100 cuentas por segundo, con un tiempo de análisis de 400 segundos.



*Figura 14: Imagen del microscopio SEM JEOL JCM-6000*

## 5.9 Potencial $\zeta$

El equipo utilizado para las medidas de potencial  $\zeta$  es marca Brookhaven Particle Size Analyser 90plus. Para la Bent0, se realizaron dos dispersiones, cada una de 40 mg de bentonita en 40 ml de solución de KCl 0,1M. Se midió el pH inicial de una dispersión (pH=5,6) y se midió el potencial  $\zeta$ . Sucesivamente se agregó solución diluida de HCl para obtener los puntos a menor pH. Para obtener los puntos a mayor pH que el inicial, se usó la segunda dispersión, y se le añadió solución diluida de KOH.



*Figura 15: Imagen del equipo Brookhaven Particle Size Analyser 90plus*

## 6 Datos, resultados y discusión

En el presente capítulo presentamos los datos y resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización utilizadas. A partir de los mismos, realizaremos una discusión de su significado y de su interrelación.

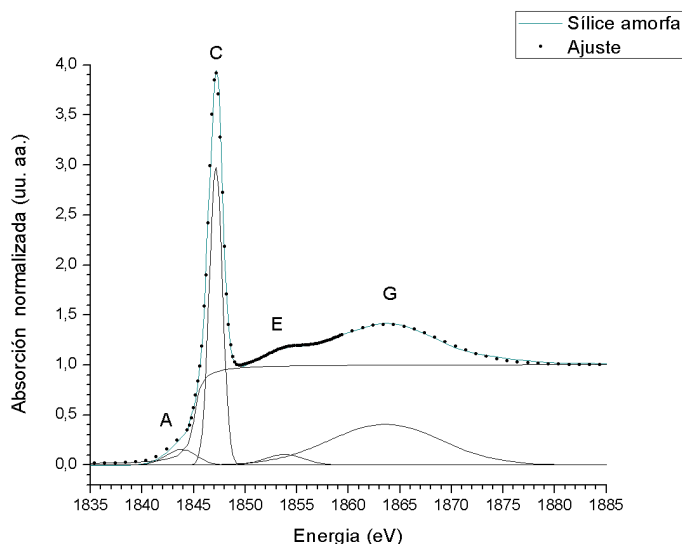
### Técnicas de caracterización estructural

#### 6.1 Si-K XANES

##### 6.1.1 Espectroscopía Si-K XANES de referencias

Las referencias utilizadas fueron cuarzo, sílice amorfa, kaolinita, pirofiritita y cianita.

En la figura 16 se muestra el espectro Si-K XANES para la sílice amorfa con el ajuste realizado. El borde de absorción está ubicado en 1845,1 eV. La primera gaussiana (A), cuyo centroide está ubicado en 1843,8 eV, puede ser atribuida a la transición  $1s \rightarrow a_1(\text{Si } 3s-3p)$ . La segunda gaussiana, correspondiente a el pico más intenso del espectro (C), y en general llamado línea blanca, aparece en 1847,1 eV y se corresponde con la transición  $1s \rightarrow t_2(\text{Si } 3p-3s)$ . La tercera (E), en 1853,8 eV, aparece debido a la transición  $1s \rightarrow e(\text{Si } 3d-3p)$ . La cuarta gaussiana (G) ubicada en 1863,6 eV corresponde a la transición  $1s \rightarrow t_2(\text{Si } 3d-3p)$  (Li et al. 1994).



*Figura 16: Espectro Si-K XANES de la referencia sílice amorfa con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados*

Los silicatos contienen tetraedros donde el silicio es el átomo central y se encuentra enlazado a cuatro átomos de oxígeno que lo rodean. Podemos clasificar los silicatos por el número de átomos de oxígeno que los tetraedros comparten para formar uniones entre los tetraedros, dando origen a la estructura



cristalina. De este modo, las referencias pueden clasificarse como nesosilicatos, que no comparten átomos de oxígeno entre sí (cianita), filosilicatos, que comparten tres átomos de oxígeno (kaolinita y pirofiritita) y tectosilicatos, que comparten los cuatro átomos de oxígeno (cuarzo). Esta forma de clasificación suele notarse como  $Q^x$ , donde  $x$  es el número de átomos de oxígeno compartidos. La sílice amorfa, al no poseer un arreglo periódico, no tiene un número fijo de átomos de oxígeno compartidos para todos los tetraedros, y por lo tanto no puede ser clasificado de este modo.

En la figura 17 se muestran los espectros de las referencias utilizadas para Si-K XANES. Fueron ordenadas, de abajo hacia arriba por un número creciente de átomos de oxígeno compartido entre los tetraedros. La sílice amorfa se colocó en la parte superior.

El pico C se encuentra a 1846,1 eV para la pirofiritita, 1846,3 eV para la cianita, 1846,5 eV para el cuarzo, 1847,1 eV para la sílice amorfa y 1847,9 eV para la kaolinita. No se observa la tendencia reportada por Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009). En los apéndices se encuentran los datos obtenidos por los ajustes de mínimos cuadrados para los espectros Si-K XANES de las referencias.

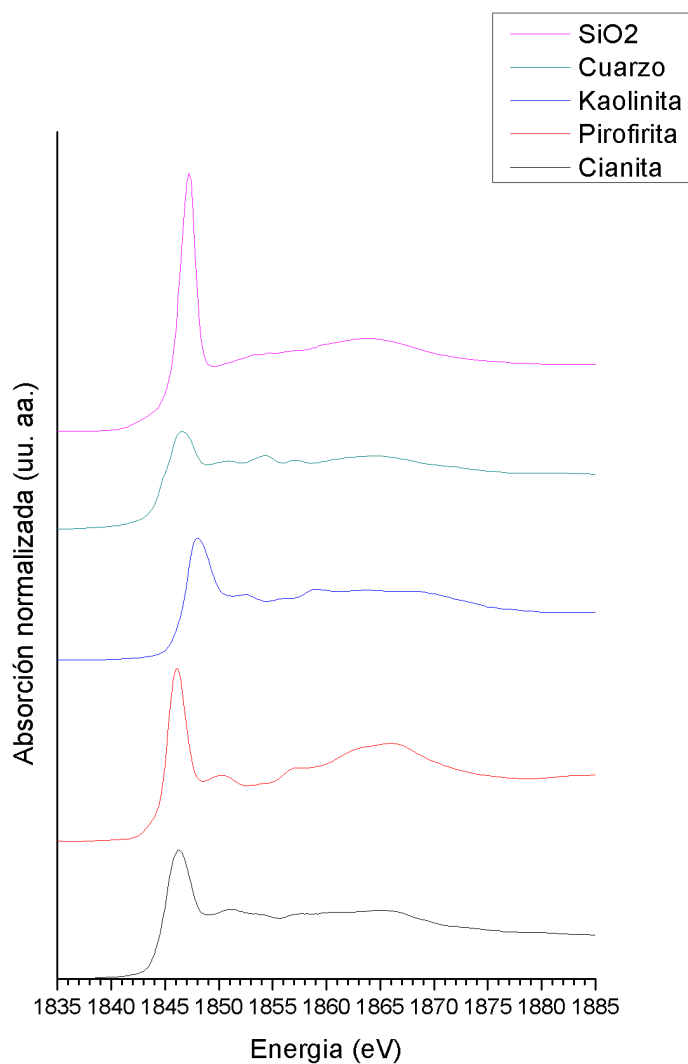
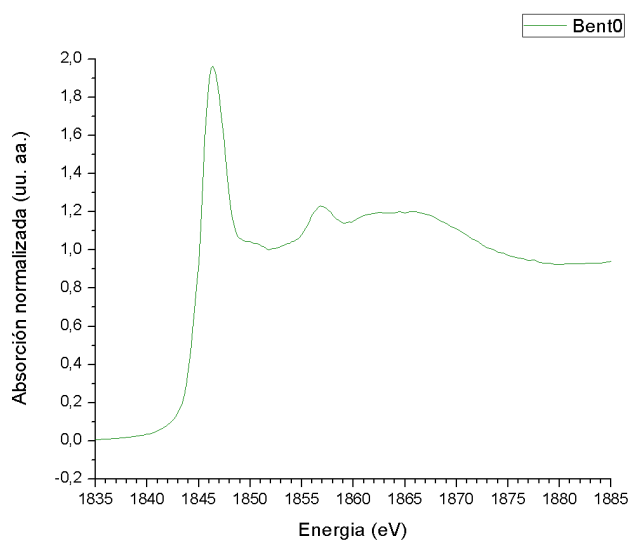


Figura 17: Espectros Si-K XANES de referencias

### 6.1.2 Espectroscopía Si-K XANES de bentonita natural

En la figura 18 se puede observar el espectro Si-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent0. El espectro experimental obtenido es similar a espectros de montmorillonita y bentonita reportadas en Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009).

El borde de absorción se encuentra a una energía de 1845,4 eV, a una diferencia de 0,3 eV con respecto al borde de absorción de sílice amorfa.

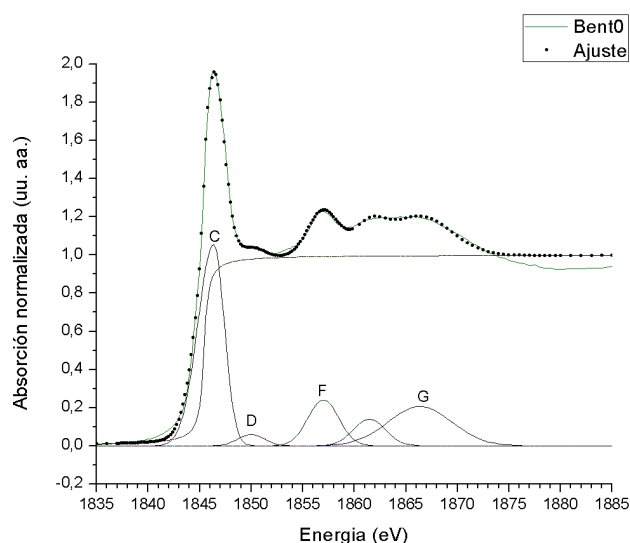


**Figura 18: Espectro promedio normalizado Si-K XANES de Bent0**

En la figura 19 se observa el espectro Si-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent0 y los ajustes realizados. Las funciones consideradas son una arcotangente, una gaussiana asimétrica y 4 gaussianas.

La línea blanca se encuentra a una energía de 1846,4 eV (gaussiana asimétrica), y picos a 1850,0 eV (gaussiana), 1857,0 eV (gaussiana), 1861,5 eV (gaussiana) y 1866,3 eV (gaussiana), los cuales se denominan, según la nomenclatura empleada por Garvie y Buseck (Garvie y Buseck 1999), C, D, F y G, respectivamente, exceptuando el pico a 1861,5 eV. Este pico se encuentra presente en los espectros para montmorillonita reportados por Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009), pero no es nombrado por estos autores; puede ser explicado como un desdoblamiento del pico G causado por desdoblamiento de los orbitales d del silicio.

En comparación con el espectro de sílice amorfa, podemos notar un desplazamiento del pico C a una energía menor (1846,4 eV). También es destacable la presencia de picos D y F asociados a efectos de dispersión múltiple de los núcleos más lejanos, según Li *et al.* (Li et al. 1994). El pico G se encuentra a mayor energía (1866,3 eV) y desdoblado, como se comentó anteriormente.



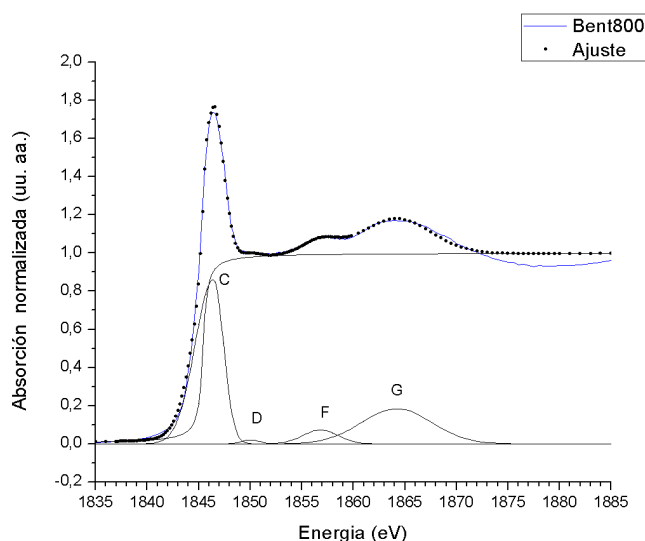
*Figura 19: Espectro Si-K XANES de Bent0 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados*

### 6.1.3 Espectroscopía Si-K XANES de productos de calcinación

Los espectros experimentales obtenidos son similares a espectros de montmorillonita y bentonita tratada reportadas en Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009).

En la figura 20 se observa el espectro Si-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent800 y los ajustes realizados. Experimentalmente se obtuvo que el borde de absorción correspondiente a la Bent800 coincide con el borde de absorción obtenido para la Bent0 (1845,4 eV). Las funciones consideradas son una arcotangente, una gaussiana asimétrica y 3 gaussianas. Las posiciones registradas de los picos son: 1846,4 eV (gaussiana asimétrica), 1850,1 (gaussiana), 1856,8 (gaussiana), y 1864,2 (gaussiana), los cuales se denominan, según la nomenclatura empleada en Garvie *et al.* (Garvie y Buseck 1999), C, D, F y G, respectivamente.

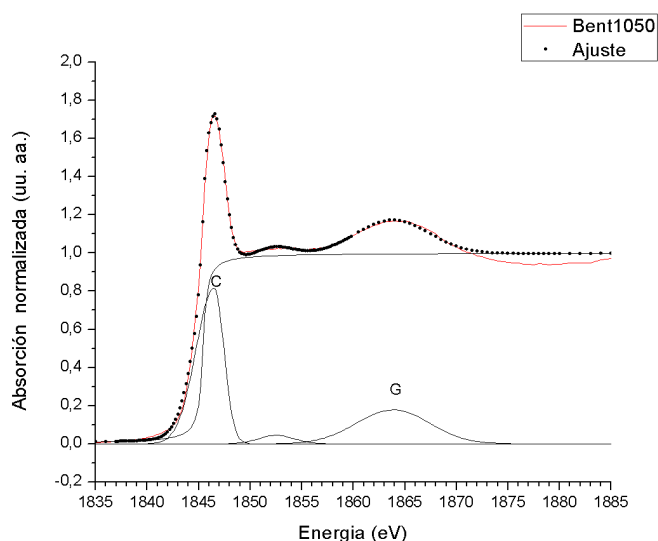
Comparado con el espectro de Bent0, el pico C se mantuvo en el mismo valor de energía, lo cual sugiere que el tetraedro de silicio es estable ante la calcinación a 800 °C, es decir, el átomo central de silicio no cambia su estado de oxidación y el tetraedro no sufre de distorsiones geométricas y no sufre un cambio en el nivel de polimerización (sigue siendo un Q<sup>3</sup>). No obstante, sí decreció significativamente el área relativa, indicando que los orbitales 3p-3s están más ocupados después del tratamiento térmico. La disminución de la intensidad de los picos D y F sugieren una disminución en el ordenamiento de silicio a mediano y largo alcance (Shaw, Peak, y Hendry 2009). El corrimiento del pico G a menores energías, y la desaparición de la transición a orbitales sin identificar (Garvie y Buseck 1999), implican una pérdida del desdoblamiento y una disminución del área total correspondiente a la transición a 3d-3p, lo cual puede ser explicado por una mayor ocupación de dicho orbital.



**Figura 20: Espectro Si-K XANES de Bent800 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados**

En la figura 21 se observa el espectro Si-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent1050 y los ajustes realizados. Experimentalmente se obtuvo que el borde de absorción correspondiente a la Bent1050 coincide con el borde de absorción obtenido para la Bent0 (1845,4 eV). Las funciones consideradas son una arcotangente, una gaussiana asimétrica y 2 gaussianas. Presenta picos a 1846,5 eV (gaussiana asimétrica), 1852,5 (gaussiana), y 1863,8 (gaussiana), los cuales se denominan, según la nomenclatura empleada en Garvie *et al.* (Garvie y Buseck 1999), C, un pico sin identificar y G, respectivamente.

Comparado con el espectro de Bent0 y Bent800, el pico C se mantuvo en el mismo valor de energía, lo cual sugiere que el tetraedro de silicio es estable ante la calcinación a 1050 °C, es decir, el átomo central de silicio no cambia su estado de oxidación, el tetraedro no sufre de distorsiones geométricas y no sufre un cambio en el nivel de polimerización (sigue siendo un Q<sup>3</sup>). El área relativa del pico permaneció constante en relación a Bent800, indicando que los orbitales no siguen ocupándose después de los 800 °C. La desaparición de los picos D y F sugieren una desaparición en el ordenamiento de silicio a mediano y largo alcance, lo cual da origen al pico ancho no identificado. Comparado con Bent800, el pico G sufrió un corrimiento a una energía aún menor. Dada la asignación realizada a esta transición ( $1s \rightarrow t_2(\text{Si } 3s-3d)$ ), estos corrimientos a menores energías (disminución de “gap”), se pueden comprender como la alteración de los orbitales desocupados accesibles del Si debido a los efectos producidos en el sistema por los respectivos tratamientos térmicos.



*Figura 21: Espectro Si-K XANES de Bent1050 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados*

En los apéndices se encuentran los datos obtenidos por los ajustes de mínimos cuadrados para los espectros Si-K XANES de las muestras.

La ausencia de un “hombro” pre-borde en los espectros de las tres muestras indica que los tetraedros de silicio no se encuentran distorsionados ni se distorsionan con el tratamiento térmico, lo cual refuerza la idea de la estabilidad del silicio.

El área bajo el pico C del espectro de las muestras Bent0, Bent800 y Bent1050 es de 3,4 (4,92% del total), 2,98 (3,39% del total) y 2,78 (3,39% del total), respectivamente. La disminución de este área con las transformaciones térmicas implica una mayor población del orbital  $t_2$  (Si 3p-3s). Esto puede explicarse por los procesos de deshidroxilación que sufre el material arcilloso al calcinarse: al perder átomos de H, los átomos de O tienen una mayor disponibilidad de electrones que pueden llenar este orbital  $t_2$ . Estos procesos de deshidroxilación serán explicados en mayor detalle en el apartado referido a análisis térmico diferencial y termogravimetría.

En la figura 22 puede observarse un gráfico del área bajo el pico C de cada muestra en relación con la posición de ese pico C. Se observa claramente que no hay un cambio importante de la posición del pico con el tratamiento térmico. Además, puede notarse que, si bien el área del pico disminuye debido a la calcinación a 800 °C, esta disminución es la misma que encontramos para un tratamiento térmico a 1050 °C, sugiriendo que la deshidroxilación de la esmectita es completa a 800 °C.

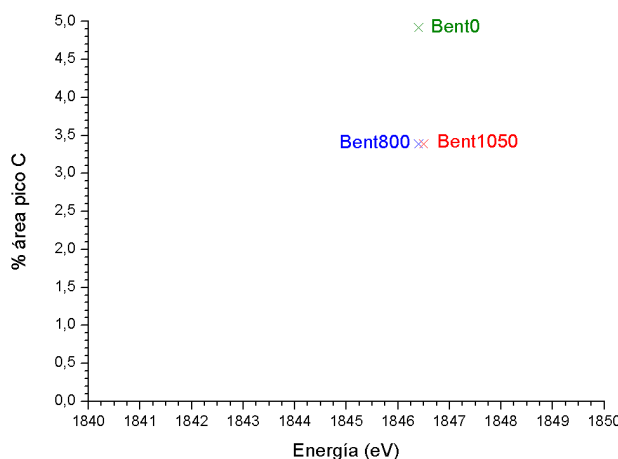


Figura 22: % área pico C vs posición del pico C para la bentonita natural y sus productos de calcinación

## 6.2 Al-K XANES

### 6.2.1 Espectroscopía Al-K XANES de referencias

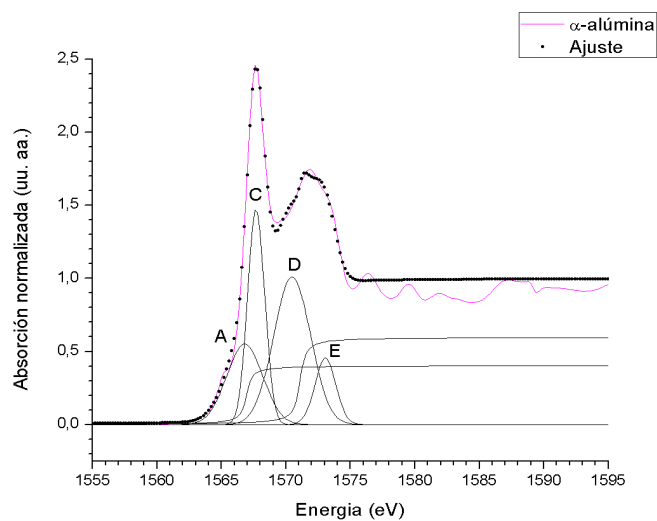
Las referencias utilizadas para Al-K XANES fueron  $\alpha$ -alúmina, cianita, gibbsita, kaolinita y mullita.

En la figura 23 se muestra el espectro Al-K XANES para  $\alpha$ -alúmina con el ajuste realizado. La primera arcotangente está ubicada en 1566,9 eV, mientras que la segunda arcotangente está ubicada en 1571,1 eV.

Para la nomenclatura de los picos seguiremos la convención utilizada por Li *et al.* (Li *et al.* 1995).

La primera gaussiana (A) se ubica a 1566,8 eV y es de baja intensidad. La segunda gaussiana (C) se ubica a 1567,7 eV, es la de mayor intensidad. La tercera gaussiana (D) se ubica a 1570,5 eV. La cuarta gaussiana (E) se ubica a 1573,1 eV.

Las asociaciones de picos hechas por Li *et al.* (Li *et al.* 1995) se detallan a continuación. El pico A se asocia a la transición  $1s \rightarrow a_1(3s)$  para aluminio tetracoordinado y a la transición  $1s \rightarrow a_{1g}(3s)$  para aluminio hexacoordinado, ambas transiciones son prohibidas para reglas de selección de Laporte, lo cual determina que sean de baja intensidad. El pico C se asocia a la transición  $1s \rightarrow t_2(3p)$  para aluminio tetracoordinado y se ubica entre 1566,5 y 1567,3 eV, mientras que para aluminio hexacoordinado se asocia a la transición  $1s \rightarrow t_{1u}(3p)$  y se ubica entre 1568,2 y 1569,1 eV. El pico D se asocia a dispersiones múltiples para ambas coordinaciones, y es más notorio en los aluminio tetracoordinado. El pico E se asocia a la transición  $1s \rightarrow e(3d)$  para aluminio tetracoordinado y se ubica entre 1572,7 y 1575,6 eV, mientras que para aluminio hexacoordinado se asocia a la transición  $1s \rightarrow t_{2g}(3d)$  y se ubica entre 1572 y 1574,2 eV.



*Figura 23: Espectro Al-K XANES de la referencia  $\alpha$ -alúmina con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados*

En la figura 24 se muestran los espectros de las referencias utilizadas para Al-K XANES. Fueron ordenadas, de abajo hacia arriba, siguiendo un orden general de decrecimiento del número de coordinación de los átomos de aluminio: la cianita, la kaolinita y la gibbsita tienen sólo aluminio hexacoordinado, mientras que la  $\alpha$ -alúmina tiene sólo aluminio tetracoordinado. La mullita, que contiene tanto aluminio tetracoordinado como aluminio hexacoordinado, se ubicó debajo de todo.



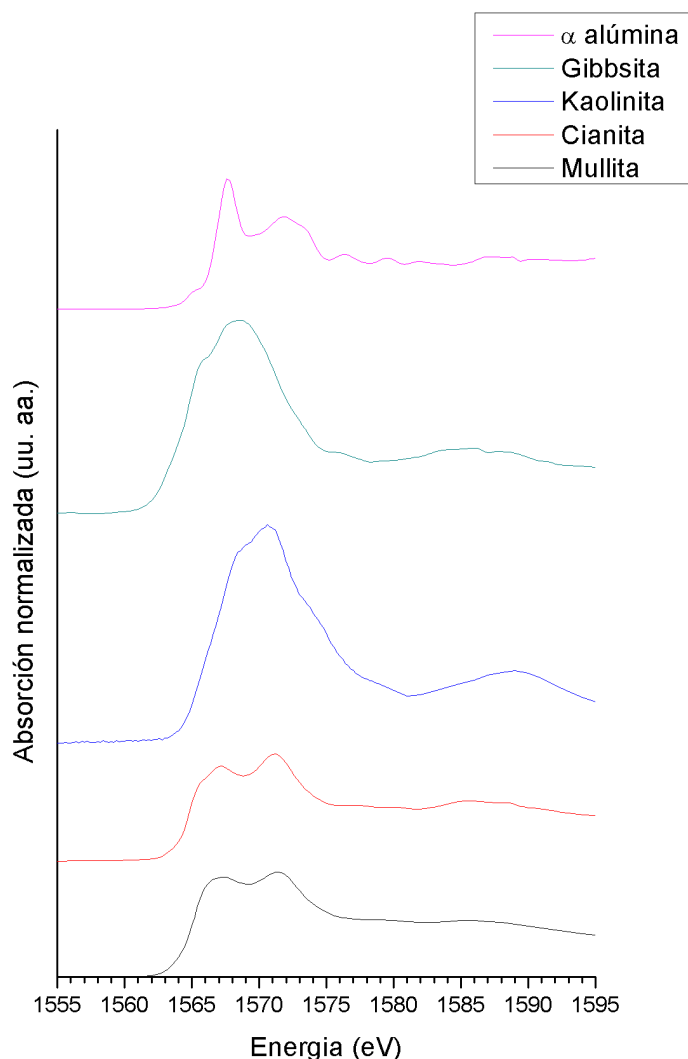
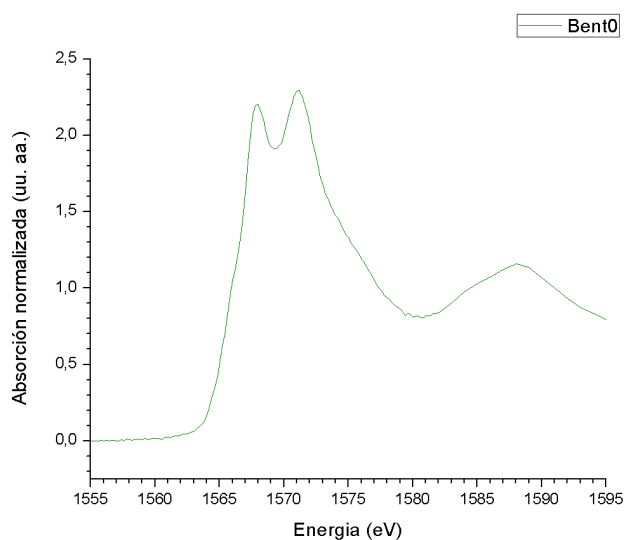


Figura 24: Espectros Al-K XANES de referencias

El pico C se encuentra a 1566,7 eV para la mullita, 1566,9 eV para la cianita, 1567,9 eV para la  $\alpha$ -alúmina 1568,4 eV para la gibbsita y 1570,6 eV para la kaolinita. En los apéndices se encuentran los datos obtenidos por los ajustes de mínimos cuadrados para los espectros Al-K XANES de las referencias.

### 6.2.2 Espectroscopía Al-K XANES de bentonita natural

En la figura 25 se puede observar el espectro Al-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent0. El borde de absorción se encuentra a una energía de 1565,5 eV. El pico C se encuentra a una energía de 1567,9 eV. El espectro experimental obtenido es similar a espectros de montmorillonita y bentonita tratada reportadas en Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009) y esmectitas reportadas en Ildefonse *et al.* (Ildefonse et al. 1998).



**Figura 25: Espectro promedio normalizado Al-K XANES de Bent0**

En la figura 26 se observa el espectro Al-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent0 y los ajustes realizados. Las funciones consideradas son dos arcotangentes, dos gaussianas asimétricas y dos gaussianas, siendo las gaussianas asimétricas asignadas a los picos principales, mientras que las gaussianas se asignan a hombros. No se ajustó la región del espectro con energías mayores a 1580,0 eV. Presenta picos a 1566,6 eV (gaussiana), 1567,9 eV (gaussiana asimétrica), 1571,1 eV (gaussiana asimétrica) y 1574,4 eV (gaussiana), los cuales se denominan A, C, D y E según la nomenclatura empleada en Li *et al.* (Li et al. 1995).

En comparación con el espectro de  $\alpha$ -alúmina, podemos notar el desplazamiento del pico C a una energía mayor (1567,9 eV), lo cual está dentro del error de la técnica. También podemos notar un desplazamiento del pico D a una energía mayor (1571,1 eV).

Siguiendo la metodología de trabajo de Ildefonse *et al.* (Ildefonse et al. 1998) y Kato *et al.* (Kato et al. 2001) podemos asignar el pico C a la presencia de aluminio tetraédrico y el pico D a la presencia de aluminio octaédrico. Las áreas obtenidas por el ajuste de dichos picos son proporcionales al número de átomos con dichas coordinaciones, por lo que podemos calcular la proporción de aluminio tetraédrico sobre el total. Para la bentonita natural, la proporción de  $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{total}}$  calculada de esta forma es de 31,13%.

El pico A suele ser un hombro pequeño, debido a que son transiciones de origen cuadrupolar. El área de este pico en el ajuste implica que los tetraedros de aluminio sufren de distorsiones geométricas, que posibilitan dichas transiciones.

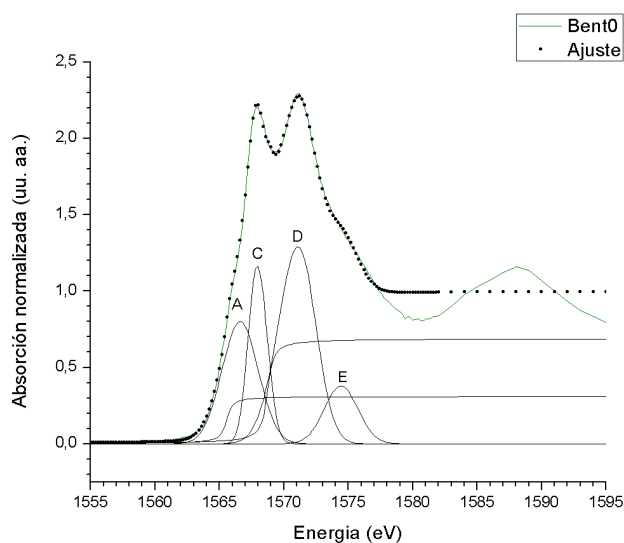


Figura 26: Espectro Al-K XANES de Bent0 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados

### 6.2.3 Espectroscopía Al-K XANES de productos de calcinación

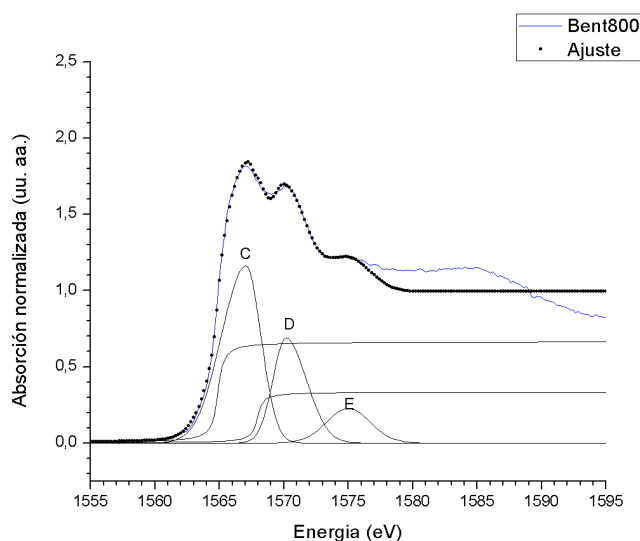
En la figura 27 se observa el espectro Al-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent800 y los ajustes realizados. El espectro experimental obtenido es similar a espectros de montmorillonita y bentonita tratada reportadas en Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009) y esmectitas reportadas en Ildefonse *et al.* (Ildefonse *et al.* 1998). Las funciones consideradas son dos arcotangentes, dos gaussianas asimétricas y una gaussiana, siendo las gaussianas asimétricas asignadas a los picos principales, mientras que la gaussiana se asigna a un hombro. No se ajustó la región del espectro con energías mayores a 1580,0 eV. El borde de absorción se encuentra a una energía de 1564,9 eV. Presenta picos a 1567,1 eV (gaussiana asimétrica), 1570,1 eV (gaussiana asimétrica) y 1575,0 eV (gaussiana), los cuales se denominan C, D y E según la nomenclatura empleada en Li *et al.* (Li *et al.* 1995).

En comparación con el espectro de Bent0, podemos notar el desplazamiento del pico C a una energía menor (1567,1 eV). También podemos notar un desplazamiento del pico D a una energía menor (1570,1 eV).

La relación  $Al^{IV}/Al^{total}$  calculada a partir del área de los ajustes de los picos C y D es de 66,45%. Comparado con la bentonita natural, esto implica un aumento en la proporción de átomos de aluminio tetracoordinado sobre el total. Estudios anteriores (Shaw, Peak, y Hendry 2009) muestran que, frente a un tratamiento ácido, las capas de aluminio octaédrico son preferencialmente disueltas, generando una mayor relación de aluminio tetracoordinado sobre el total. Dado que en una calcinación no existe el mecanismo de disolución en fase ácida (que tiene implícito el traslado del aluminio disuelto a una fase acuosa que es luego separada), proponemos que el notorio crecimiento de la proporción de átomos de aluminio tetracoordinado sobre el total para el producto de calcinación a 800 °C se debe a la pérdida parcial de átomos de aluminio octaédricos, formando fases cristalinas y/o amorfas donde el aluminio no se encuentre hexacoordinado. En base a esto, podemos suponer que el ajuste realizado para el pico

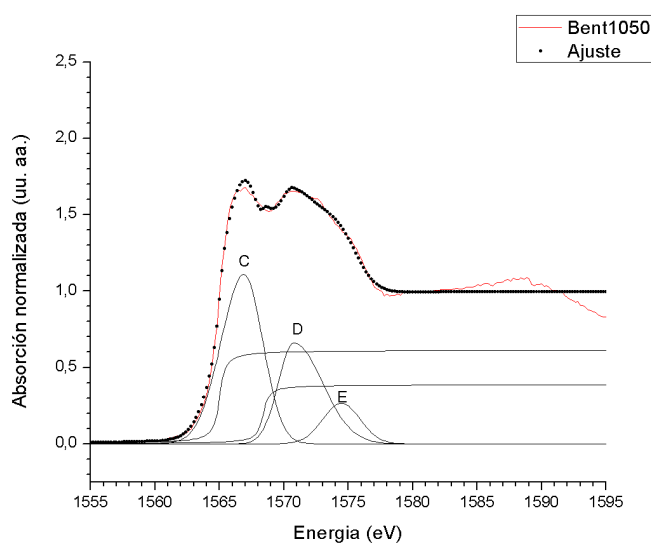
C del espectro Al-K XANES del producto de calcinación a 800 °C en realidad contiene solapados dos picos, uno relacionado con el aluminio tetracoordinado en la fase vítrea y otro asociado al aluminio tetracoordinado en la fase esmectítica. La manera de encontrar resolución a esta suposición puede lograrse, al menos por dos vías, la primera es recurrir a simulaciones, la segunda es empírico-experimental: obtener espectros XANES de fase vítrea y de fase esmectítica pura y realizar superposiciones lineales hasta lograr un ajuste óptimo del espectro.

El mecanismo propuesto para la pérdida de aluminio hexacoordinado será discutido con mayor detalle en el apartado referido a cristalografía por difracción de rayos X.



*Figura 27: Espectro Al-K XANES de Bent800 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados*

En la figura 28 se observa el espectro Al-K XANES promedio normalizado para la muestra Bent1050 y los ajustes realizados. El espectro experimental obtenido es similar a espectros de montmorillonita y bentonita tratada reportadas en Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009) y esmectitas reportadas en Ildefonse *et al.* (Ildefonse et al. 1998). Las funciones consideradas son dos arcotangentes, dos gaussianas asimétricas y una gaussiana, siendo las gaussianas asimétricas asignadas a los picos principales, mientras que la gaussiana se asigna a un hombro. No se ajustó la región del espectro con energías mayores a 1580,0 eV. El borde de absorción se encuentra a una energía de 1565,0 eV. Presenta picos a 1566,9 eV (gaussiana asimétrica), 1570,8 eV (gaussiana asimétrica) y 1574,5 eV (gaussiana), los cuales se denominan C, D y E según la nomenclatura empleada en Li *et al.* (Li et al. 1995).



*Figura 28: Espectro Al-K XANES de Bent1050 con el respectivo ajuste por mínimos cuadrados*

En los apéndices se encuentran los datos obtenidos por los ajustes de mínimos cuadrados para los espectros Al-K XANES de las muestras.

En comparación con el espectro de Bent0 y Bent800, podemos notar que el desplazamiento del pico C a una energía menor (1566,9 eV), cae dentro del error de la técnica. También podemos notar un desplazamiento del pico D a una intermedia a las anteriores (1570,8 eV).

La relación  $Al^{IV}/Al^{total}$  calculada a partir del área de los ajustes de los picos C y D es de 61,23%. Comparado con la Bent800, esto implica una pequeña disminución en la cantidad de átomos de aluminio tetracoordinado en relación al total, lo cual podría asociarse a una recristalización de fases; esto será discutido en mayor profundidad en el apartado referido a cristalografía por difracción de rayos X.

En la imagen 29 puede observarse una gráfica de la relación  $Al^{IV}/Al^{total}$  de cada muestra en relación con la temperatura de procesamiento. Se observa que hay un aumento importante del porcentaje de  $Al^{IV}/Al^{total}$  entre la bentonita natural y el producto de calcinación a 800 °C, mientras que entre este último y el producto de calcinación a 1050 °C hay una pequeña disminución de la relación  $Al^{IV}/Al^{total}$ .

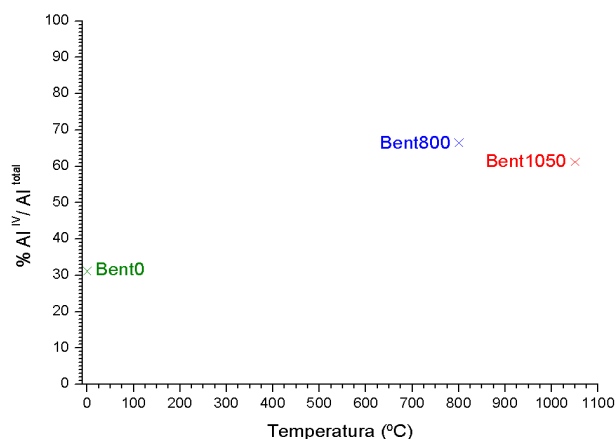


Figura 29: Relación  $Al^{IV}/Al^{total}$  vs temperatura de procesamiento

## 6.3 Análisis de la estructura cristalina por difracción de rayos X

### 6.3.1 Difractograma de bentonita natural y refinamiento Rietveld

En la figura 30 puede observarse el difractograma para la muestra Bent0. Es destacable la intensidad del pico principal, que se asocia a esmectitas y está señalado como Mt.

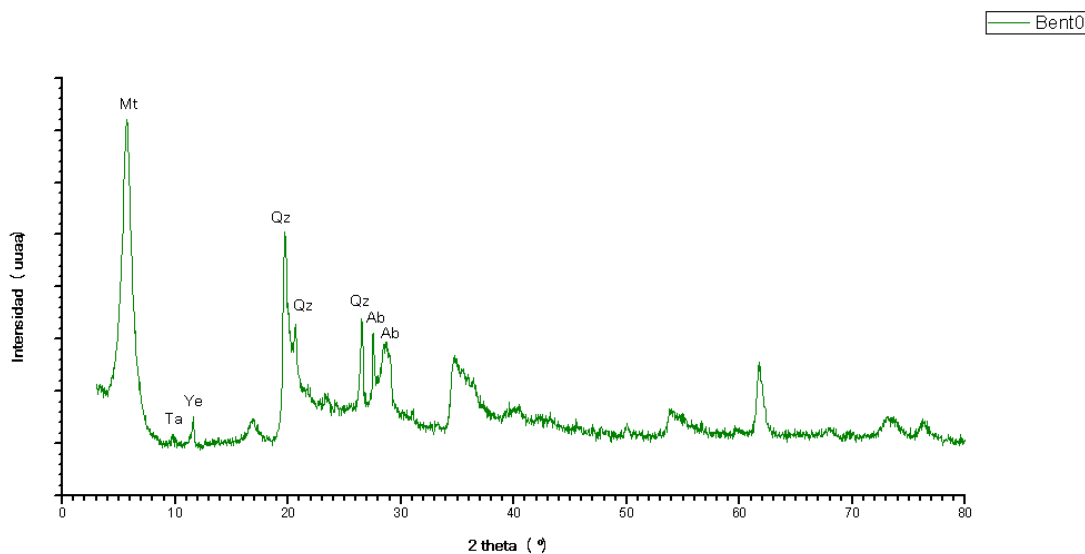


Figura 30: Difractograma de Bent0

En la tabla 5 se observan las composiciones porcentuales para cada fase, determinadas por el refinamiento de Rietveld. El alto porcentaje de presencia de fase esmectítica señala la gran pureza del material bentonítico estudiado.

Tabla 5: Composición de una muestra de Bent0 por análisis Rietveld

Minerales constituyentes	Composición porcentual
Esmeclita	90
Feldespatos (Na, Ca y K)	5
Cuarzo	3
Yeso	2

La bondad del refinamiento Rietveld fue adecuada obteniéndose un valor de Rwp menor a 20, lo cual asegura que el error absoluto en los resultados de la cuantificación que se muestran en la tabla 5 son menores al 1% para las fases mayoritarias, en este caso la fase esmeclítica.

### 6.3.2 Difractograma de productos de calcinación

En la figura 31 puede observarse los difractogramas para el material natural y sus productos de calcinación. Los difractogramas obtenidos son similares a los reportados en literatura (He, Makovicky, y Osbaeck 1996).

Las fases, sus fórmulas ideales y las referencias usadas en el gráfico pueden encontrarse en la tabla 6. En la tabla 7 se hallan las tarjetas del catálogo PDF utilizadas para la identificación de los picos.

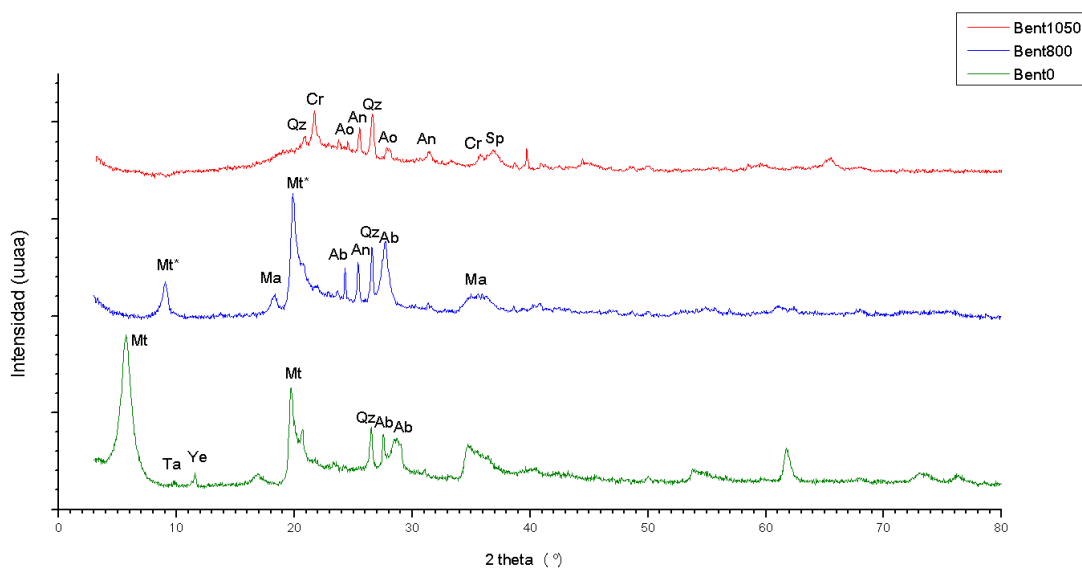


Figura 31: Difractogramas de Bent0, Bent800 y Bent1050

Cabe aclarar que las fórmulas ideales detalladas en la tabla 6 no representan necesariamente la fórmula real de las fases detectadas. Por ejemplo, es muy probable que nuestra fase esmeclítica no sea una montmorillonita ideal, sino que tenga sustituciones isomórficas, como la presencia de aluminio, hierro y magnesio como átomos centrales de los octaedros y silicio y aluminio como átomos centrales de los tetraedros.

Puede observarse el corrimiento del pico esmeclítico de un valor de  $2\theta$  de  $5,7^\circ$  a  $9,0^\circ$  entre Bent0 y Bent800. Este corrimiento se explica por una menor separación entre las capas del mineral arcilloso debido a la pérdida de agua durante el tratamiento térmico. Usando la ecuación (4), es posible calcular

las distancias interlaminares, siendo estas de 15,49 Å y 9,81 Å para Bent0 y Bent800, respectivamente. Estos valores están en concordancia con posiciones  $2\theta$  y distancias reportadas en literatura (Sarıkaya 2000; Sarı Yılmaz, Kalpaklı, y Pişkin 2013).

Se pueden notar otras transformaciones termoquímicas, como la transformación de yeso a anhidrita o la aparición de una fase “magnetita”. Esta fase da cuenta de la presencia de hierro en la bentonita natural, probablemente como sustituyente dentro de la estructura cristalina.

Puede observarse en Bent1050 la desaparición del pico esmectítico. Además, pueden verse otras transformaciones de fase como una transformación parcial de cuarzo a cristobalita y la aparición de una fase espinela, lo cual está de acuerdo con las fases esperadas (Grim y Kulbicki 1961). También puede notarse la aparición de un *background* mucho mayor que en Bent800 o Bent0, lo que pone de manifiesto la formación de una fase vítrea (He, Makovsky, y Osbaeck 1996).

**Tabla 6: Análisis por DRX de fases presentes**

Fase	Referencia	Fórmula ideal	Coord Al	Coord Si
Montmorillonita	Mt	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4 y 6	4
Montmorillonita activada	Mt*	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	4 y 6	4
Cuarzo	Qz	$\text{SiO}_2$		4
Talco	Ta	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$		4
Yeso	Ye	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Albita	Ab	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	4	4
Magnetita	Ma	$\text{Fe}_3\text{O}_4$		
Anhidrita	An	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$		
Anortita	Ao	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	4	4
Cristobalita	Cr	$\text{SiO}_2$		4
Espinela	Sp	$\text{Mg}(\text{Al}_2\text{O}_4)$	6	

**Tabla 7: Tarjetas utilizadas para la identificación de fases mediante DRX**

Fase	Referencia	Tarjeta PDF
Montmorillonita	Mt	00-003-0015
Cuarzo	Qz	00-046-1045
Talco	Ta	00-002-0066
Yeso	Ye	00-021-0816
Albita	Ab	01-076-0926
Magnetita	Ma	01-089-2355
Anhidrita	An	01-072-0916
Anortita	Ao	00-020-0528
Cristobalita	Cr	01-082-0512
Espinela	Sp	00-021-1152



### 6.3.3 Relación con Si-K XANES y Al-K XANES

Al determinarse por el método de refinamiento Rietveld que la fase predominante es la esmectítica, podemos adjudicar a la composición de fases la semejanza de los espectros Si-K XANES de las muestras con los reportados por Shaw *et al.* (Shaw, Peak, y Hendry 2009) para montmorillonita, bentonita y sus productos, dado que la muestra estudiada por estos autores tenía un contenido de esmectita cercano al 80%.

Debe señalarse que mediante DRX convencional el orden detectado es de largo alcance, mientras que XANES es una técnica que posibilita el estudio de orden local (o de corto alcance). Por ejemplo, en caso de presentarse configuraciones de dominios cristalinos nanométricos es probable que los mismos no sean detectados por DRX; lo mismo sucede para configuraciones que contienen alto grado de amorfocidad. En general esto explica las aparentes discrepancias entre DRX y XANES.

Como mencionamos en el apartado relacionado a Si-K XANES, el tetraedro de silicio es altamente estable frente a los tratamientos térmicos. El silicio presente en todas las fases de las muestras se encuentra tetracoordinado, lo cual se condice con la invariabilidad de la posición y forma cualitativa del pico C de los espectros Si-K XANES. La detección de la formación de fase vítrea, especialmente en Bent1050, concuerda con la desaparición de los picos D y F, los cuales pueden ser explicados por una pérdida de ordenamiento de segundos vecinos, característico de la formación de una fase vítrea.

Como mencionamos en el apartado relacionado a Al-K XANES, la variación en la relación de átomos de aluminio tetracoordinado sobre el total de átomos de aluminio podría explicarse por la aparición de fases cristalinas y amorfas. La no detección de la presencia de estas nuevas fases en el difractograma (no se observa la presencia de nuevas fases con aluminio tetracoordinado ni la banda ancha esperable para un vidrio) puede explicarse considerando que son fases difractantes, es decir, granos que no tienen suficiente tamaño como para ser detectados por la difracción de rayos X. Podríamos poner a prueba esta hipótesis realizando calcinaciones a 800 °C durante una mayor cantidad de tiempo o realizándolas a temperaturas algo superiores, y tratando de detectar la presencia de estas fases. Esta propuesta está en concordancia con los resultados hallados por Drits *et al.* (Drits, Besson, y Muller 1995), donde se argumenta que al calcinar montmorillonita, los átomos de aluminio octaédricos pasan a ser pentacoordinados no regulares, es decir que los átomos de oxígeno que rodean al átomo de aluminio se encuentran en una geometría que no es ni piramidal de base cuadrada ni bipiramidal de base triangular. Esto concuerda con la menor altura del pico de fase esmectítica activada en el difractograma del producto de calcinación a 800 °C comparado con el pico de fase esmectítica presente en el difractograma de bentonita natural.

Para el producto de calcinación a 1050 °C, la disminución de la proporción de átomos de aluminio tetracoordinado sobre el total respecto al producto de calcinación a 800 °C puede explicarse por la aparición de fases cristalinas hexacoordinadas, como la espinela visible en el difractograma, o posibles fases no difractantes de mullita primaria (Andrini et al. 2016).

## Técnicas complementarias

### 6.4 Análisis químico

En la tabla 8 se haya la composición química como óxidos de la bentonita Del Lago, obtenida por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES, según sus siglas en inglés) de muestras líquidas obtenidas por digestión ácida (triácida) de la bentonita natural. Esta técnica no fue descrita previamente porque fue un trabajo tercerizado. En la misma tabla puede encontrarse la composición química como óxidos de literatura de una bentonita de la zona de Cinco Saltos, pre-tratada con amoníaco (Grim y Güven 1978).

La elevada presencia de silicio y aluminio concuerda con la predominancia de la fase esmectítica en el material estudiado. La presencia mayoritaria de sodio frente a otros cationes pone de relevancia el carácter sódico de la bentonita. El elevado porcentaje de hierro y magnesio pueden asociarse a un reemplazo de aluminio en los tetraedros dentro de la estructura de la montmorillonita, así como a distintas impurezas.

La presencia de hierro concuerda con la presencia de magnetita en el DRX de Bent800, que suponemos se formó por el tratamiento térmico realizado.

La baja concentración de sodio y calcio en la muestra de literatura comparada con nuestra muestra, se debe al pre-tratamiento con amoníaco, que desplaza a los iones intercambiables.

*Tabla 8: Composición química (como óxidos) de la bentonita Del Lago*

	Bentonita Del Lago	Bentonita Cinco Saltos
Óxido	% p/p	%p/p
SiO <sub>2</sub>	57,27	68,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,24	22,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45	4,41
Na <sub>2</sub> O	2,76	0,49
MgO	2,71	3,09
SO <sub>3</sub>	2,40	s/d
CaO	1,10	0,24
TiO <sub>2</sub>	0,38	s/d
K <sub>2</sub> O	0,26	0,16

Utilizando los datos obtenidos por refinamiento Rietveld, es posible estimar la composición química de la fase esmectítica. En la tabla 9 se encuentra la composición química estimada de la fase esmectítica. Para calcularla, se supuso que el feldespato presente es únicamente albita, de fórmula NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Tabla 9: Composición química porcentual estimada de la fase esmectítica

Átomo	% átomos
Silicio	49,41
Aluminio	25,02
Hierro	3,52
Magnesio	4,25
Otros	17,79

Una celda unidad de esmectita 2:1 dioctaédrica está compuesta por ocho tetraedros y cuatro octaedros. Suponiendo que los octaedros pueden tener aluminio, hierro o magnesio como átomo central y que los tetraedros pueden tener silicio o aluminio como átomo central, podemos calcular, en base a la composición química estimada de la fase esmectítica, su fórmula y por ende la cantidad de aluminio tetracoordinado como porcentaje del aluminio total (Haffad, Chambellan, y Lavalley 1998). De este modo:

$$Si + Al^{IV} = 8 \quad (5)$$

$$Fe + Mg + Al^{VI} = 4 \quad (6)$$

$$Al^{IV} + Al^{VI} = Al^{total} \quad (7)$$

A partir de las ecuaciones (5), (6) y (7), podemos deducir:

$$\% \frac{Al^{IV}}{Al^{total}} = 100 \frac{2 Fe + 2 Mg + 2 Al^{total} - Si}{3 Al^{total}} \quad (8)$$

Donde  $Al^{IV}$  representa el número de átomos de aluminio tetracoordinado,  $Al^{VI}$  representa el número de átomos de aluminio hexacoordinado (octaédrico),  $Al^{total}$  representa el número total de átomos de aluminio, Si representa el número de átomos de silicio, Fe representa el número de átomos de hierro y Mg representa el número de átomos de magnesio.

Utilizando la ecuación (8) y la composición química porcentual estimada de la fase esmectítica de la tabla 9, podemos estimar que el porcentaje de  $Al^{IV}/Al^{total}$  es de 21,54%. El valor hallado es menor al obtenido mediante XANES, lo cual puede explicarse por las suposiciones que estamos haciendo acerca de la composición de la fase esmectítica, donde despreciamos la presencia de titanio en la muestra o la posibilidad de que el hierro ocupe un sitio tetraédrico.

## 6.5 Termogravimetría y análisis térmico diferencial de bentonita natural

En la figura 32 pueden observarse las curvas de ATD, TG y dTG para Bent0.

En la curva ATD observan picos a 75 °C, 92 °C, 130 °C, 660 °C, 920 °C y 1020 °C. Los picos a 75 °C y 92 °C son endotérmicos y se asocian a pérdidas de agua superficial. El pico a 130 °C es endotérmico, vinculado a pérdidas de agua adsorbida e interplanar. El pico a 660 °C, también endotérmico, identifica la pérdida de agua por deshidroxilación. El pico a 920 °C es un pico sigmoideo que empieza a los 900 °C, asociado a la pérdida de cristalinidad de la fase esmectítica. El pico a 1020 °C se vincula a una recristalización de nuevas fases. Estos picos están en concordancia con lo reportado por Önal *et al.* (Önal y Sarıkaya 2007). La presencia de un doble pico a 75 y 92 °C, puede ser explicado por la presencia de un régimen bimodal de distribución de partículas, como se detallará en el apartado referido a la distribución de tamaños de partículas, mientras que en el estudio realizado por Önal *et al.* (Önal y Sarıkaya 2007) la bentonita recibió una molienda previa al estudio ATD/TG

La curva dTG muestra una coincidencia con los primeros cuatro picos, ya que son estos los que tienen asociados procesos de pérdida de masa. La pérdida total de masa es de 19,20% del total. La mayor parte de esta pérdida (15,46% de la masa total de la muestra) ocurre antes de los 400°C, por pérdida de agua superficial, adsorbida e interplanar. Pasados los 400°C se observa la pérdida de agua (3,76% de la masa total de la muestra) por deshidroxilación (Önal y Sarıkaya 2007).

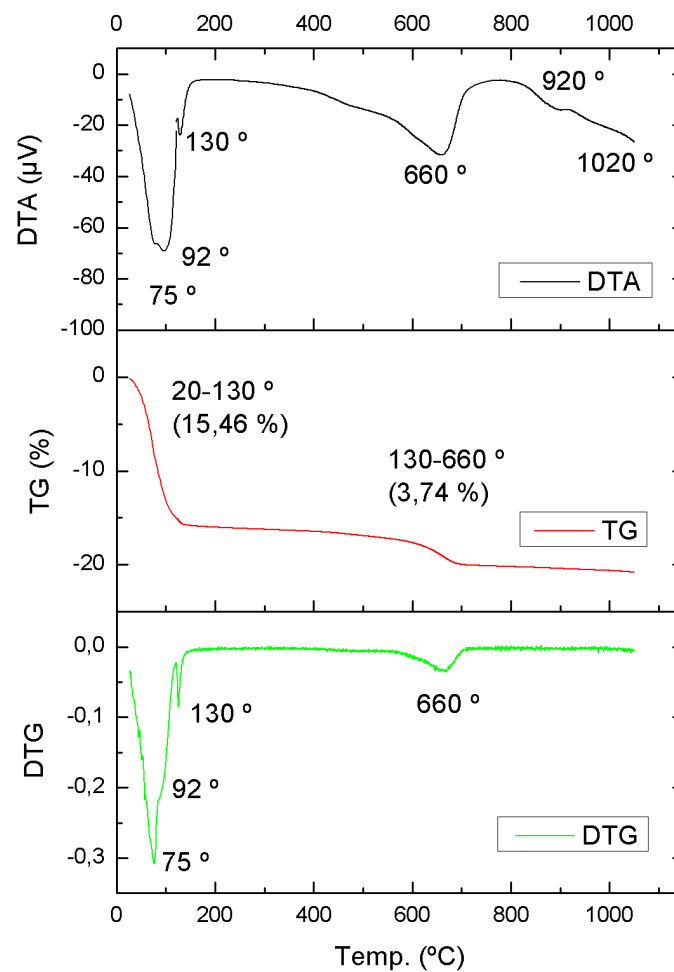


Figura 32: Curvas ATD, TG y dTG para Bent0

En la figura 33 se observan curvas ATD (realizadas por la empresa comercializadora) de la benonita estudiada comparadas con bentonita de Wyoming y bentonitas activadas (“Castiglioni Pes y Cia. (página web)” 2016).

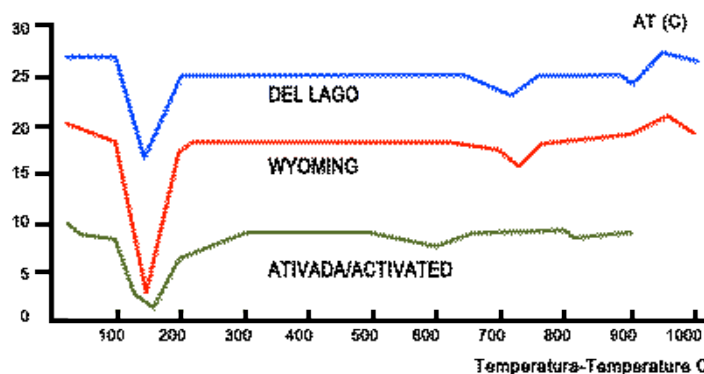


Figura 33: Curvas ATD realizadas por Castiglioni Pes y Cía, comparando su producto con la bentonita de Wyoming y con bentonita activada

## 6.6 Estudio de la distribución de tamaños aparentes de partículas

En la figura 34 se observa las curvas de distribución porcentual de volumen y distribución cumulativa porcentual de volumen en función del diámetro aparente de partícula para la bentonita natural. Se observa que la distribución es bimodal, con picos a  $0,32\ \mu\text{m}$  y  $10\ \mu\text{m}$ , implicando que no es suficiente aplicar agitación ultrasónica a una dispersión para desaglomerar por completo la bentonita.

La distribución cumulativa arroja valores de  $d(0,1)=0,129\ \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=0,935\ \mu\text{m}$  y  $d(0,9)=22,06\ \mu\text{m}$ . Teniendo en cuenta que más del 50% del volumen corresponde a partículas de tamaño menor a  $1\ \mu\text{m}$ , y que el volumen de una esfera depende del cubo de su diámetro, podemos asegurar que la proporción numérica de partículas de tamaño menor a  $1\ \mu\text{m}$  es mucho mayor a las partículas más grandes, dando cuenta de las propiedades nanoscópicas de la bentonita, a pesar de no poder ser disgregada por completo.

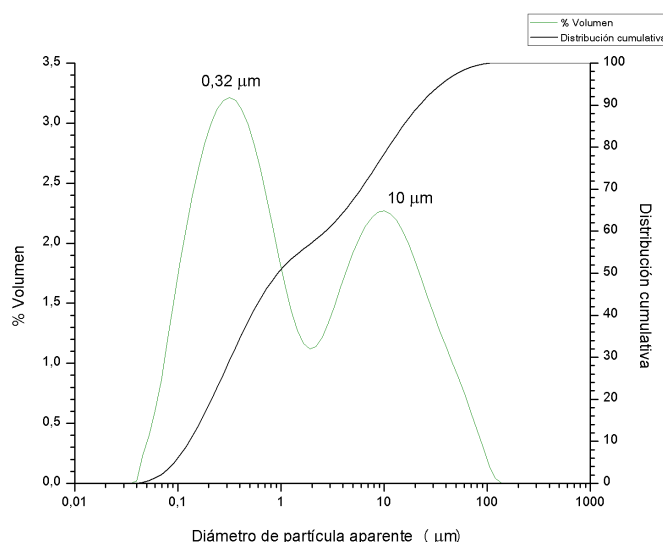
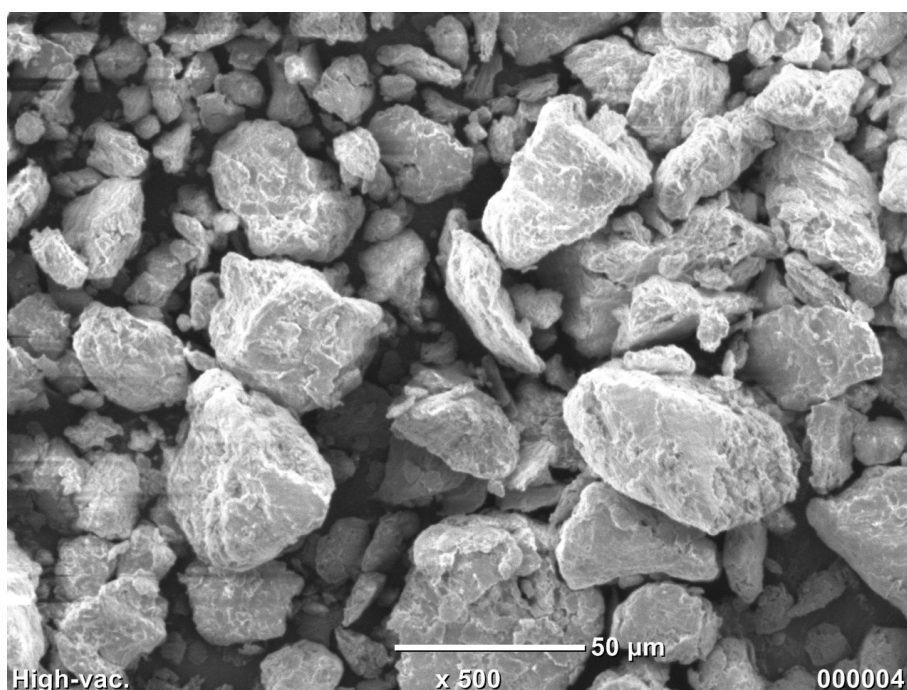


Figura 34: Curvas de porcentaje de volumen y distribución cumulativa en función del diámetro de partícula aparente

## 6.7 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

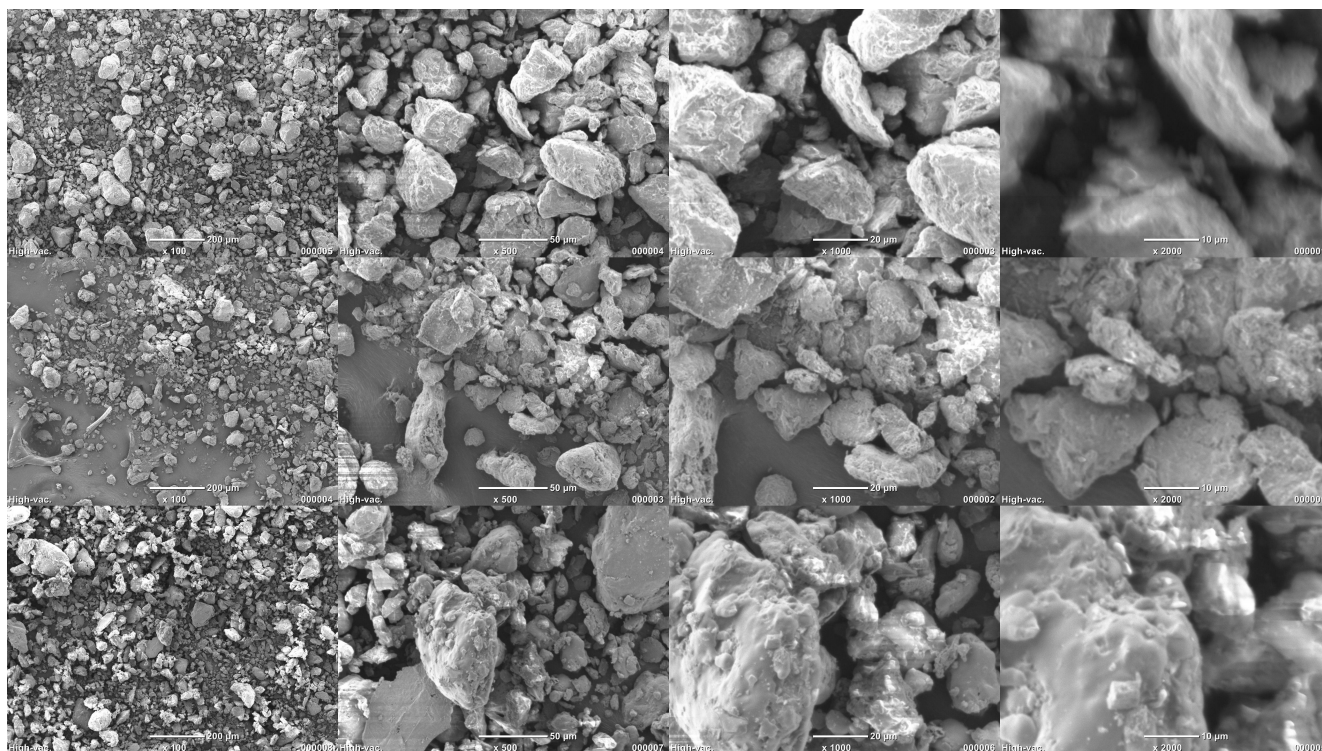
### 6.7.1 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 35 mostramos la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido para Bent0 con un aumento de 500x. Puede notarse la presencia de partículas de diferente tamaño, entre 10  $\mu\text{m}$  y más de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. Si bien es conocido que el tamaño de partícula es menor a 1  $\mu\text{m}$ , el polvo estudiado presenta un alto grado de aglomeración. En lo que respecta a la morfología, los granos son aglomerados compactos, sin presentar una forma típica. No se observan las características laminar y exfoliable típicas de las arcillas (Wilson, Wilson, y Patey 2014), ya que la muestra proviene de la molienda de un mineral y no sufrió ningún tratamiento que implique la exfoliación de las capas, como un tratamiento en medio acuoso. Este resultado era, por tanto esperable, como se ve en otras imágenes SEM de bentonitas no exfoliadas mostradas en literatura (Ikhtiyarova et al. 2012).



*Figura 35: Imágen SEM de Bent0 con un aumento de 500x*

En la figura 36 se ven las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para Bent0, Bent800 y Bent1050, con aumentos de 100x, 500x, 1000x y 2000x. Puede observarse que, en líneas generales, no hubo mayores cambios a nivel morfológico entre la muestra sin tratar y los productos de calcinación.



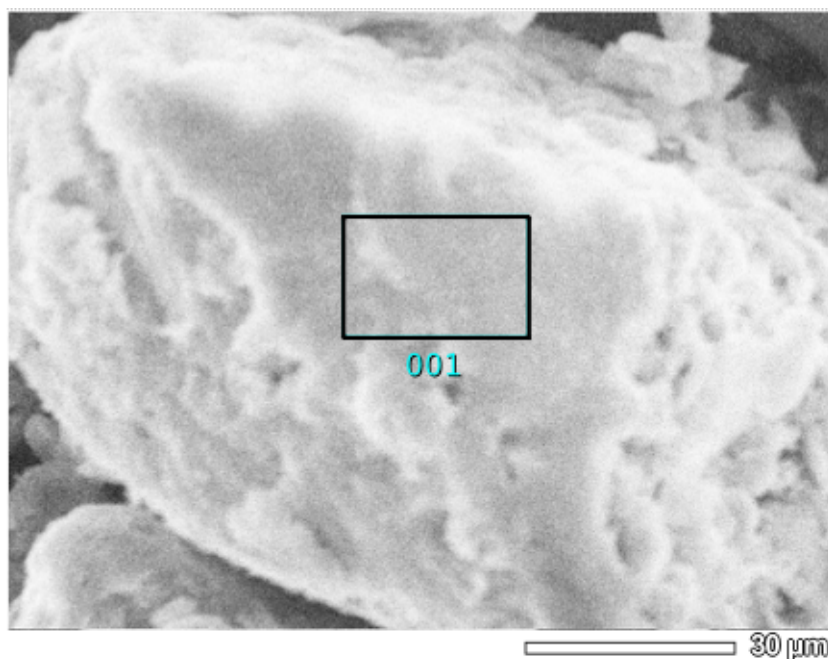
**Figura 36:** Imágenes SEM de Bent0, Bent800 y Bent1050 con aumentos de 100x, 500x, 1000x y 2000x

Remarcamos que las muestras no recibieron un tratamiento adicional al tratamiento térmico o los estrictamente necesarios para la técnica microscópica (esto es, el soporte en una cinta de carbón y el metalizado con oro), por lo que los granos presentan un tamaño mayor del que presentarían en una dispersión, según lo visto en el apartado referido a la distribución de tamaños de partículas aparentes.

### 6.7.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

La análisis químico local por EDS se llevó adelante sólo para la muestra de bentonita natural. En la figura 37 puede observarse la región, cuyo tamaño es de 26  $\mu\text{m}$  de ancho y 17  $\mu\text{m}$  de alto, donde se realizó la espectroscopía EDS. Se eligió esa partícula y esa zona ya que no presentaba elevaciones o concavidades, dado que la presencia de ángulos inclinados perjudicaría la incidencia de los rayos X y no podría ser detectada correctamente la respuesta del material.





*Figura 37: Zona elegida para llevar a cabo la espectroscopía EDS*

En la figura 38 puede observarse el espectro EDS obtenido. Los picos en color verde son los picos correspondientes a los elementos que han sido identificados y cuantificados: oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio y silicio. Otros picos importantes no han sido marcados, ya que se debían a carbón y oro, atribuibles a la cinta de carbón y la metalización realizadas y no a nuestra muestra. Se observa un pico intenso cerca de 0,00 keV, pero se encuentra fuera del rango de detección.

En la tabla 10 pueden observarse los valores de la cuantificación, obtenidas por integración de los picos, de dichos elementos, tanto como átomos como óxidos. Comparándolo con la tabla 8 obtenida por IPC-AES, las cuantificaciones son similares, y las diferencias pueden ser atribuidas a

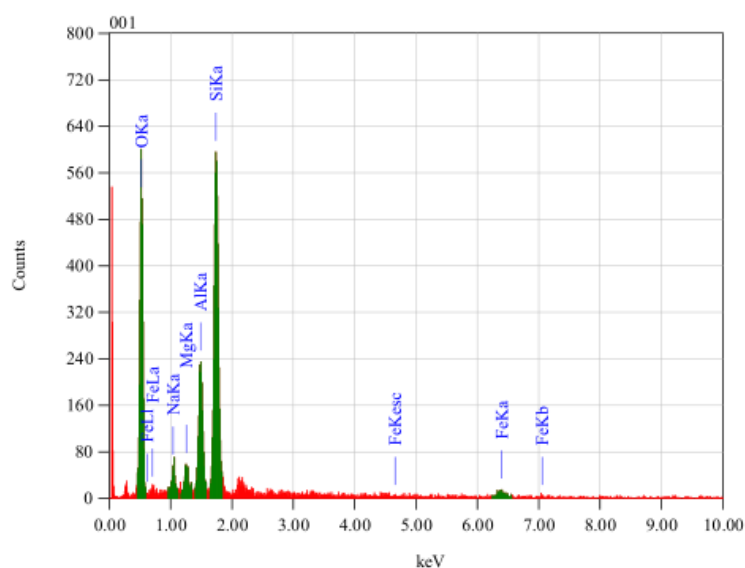


Figura 38: Espectro EDS de Bent0

que la espectroscopía EDS no es tan sensible como ICP-AES. La relación de composiciones entre aluminio y silicio se encuentra dentro del rango esperable para un mineral de este tipo.

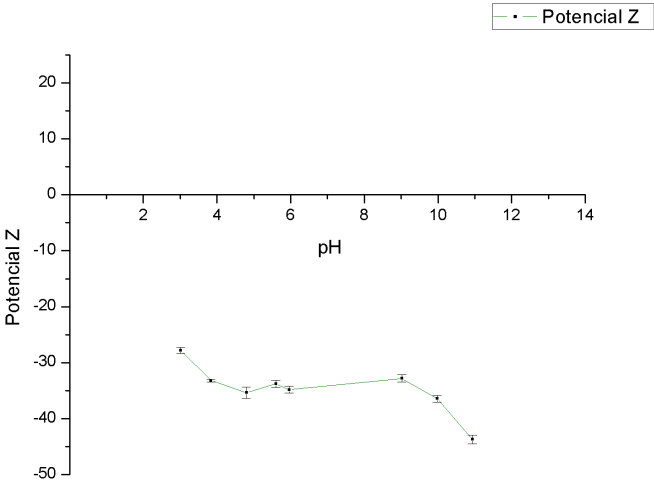
Tabla 10: Cuantificación por EDS

Elemento	Energía (keV)	Masa (%)	Sigma	Mol (%)	Óxido	Masa (%)
O		49,18				
Na K	1,041	3,21	0,27	4,52	Na <sub>2</sub> O	2,47
Mg K	1,253	2,74	0,3	7,28	MgO	5,18
Al K	1,486	11,14	0,55	13,34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,00
Si K	1,739	31,3	1,04	72,04	SiO <sub>2</sub>	76,39
Fe K	6,398	2,43	0,31	2,81	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96

## 6.8 Potencial $\zeta$

En la figura 39 graficamos el potencial  $\zeta$  en función del pH. Se observa que el potencial  $\zeta$  es siempre negativo. Esto se condice con la idea de que las capas tienen una carga neta negativa que es, cuando se encuentra en estado sólido, la causante de la presencia de los iones interlaminares.

No pudo determinarse el potencial  $\zeta$  cerca de pH=7 por cuestiones operativas, ya que al ser el pH una escala logarítmica, el añadido de un pequeño volumen de solución alcalinizante en esta zona implica una gran variación de pH.



*Figura 39: Potencial  $\zeta$  en función del pH para una dispersión de bentonita*

## 7 Conclusiones

Podemos concluir que se han dado cumplimiento a los objetivos, generales y específicos, planteados para este trabajo, en el que una bentonita natural se calcinó a dos temperaturas, 800 °C y 1050 °C, habiendo sido los tres materiales caracterizados por diversas técnicas.

Dentro de los objetivos generales propusimos implementar la técnica de espectroscopía XANES como método complementario a las técnicas cristalográficas y otras técnicas convencionales, de caracterización y estudio de materiales arcillosos. Y, además, estudiar el comportamiento térmico y otras propiedades fisicoquímicas de interés tecnológico de una bentonita comercial argentina.

Dentro de los objetivos específicos, pudo estudiarse la estructura local y la estructura de largo alcance de una bentonita comercial argentina, y de sus productos de calcinación. Se pudo relacionar la información obtenida mediante espectroscopía de absorción de rayos X con la información obtenida mediante difracción de rayos X y con las propiedades de la bentonita natural como las de sus productos de calcinación.

A partir del estudio en el borde de absorción K del silicio pudo verificarse la presencia de silicio tetracoordinado, tanto en la bentonita natural como en sus productos de calcinación. Se comprobó la estabilidad térmica de dicha coordinación y el aumento de la ocupación de los orbitales  $t_2$  (Si 3p-3s) con los tratamientos térmicos. En ambos casos, tanto para la calcinación a 800 °C como para 1050 °C, el nivel de ocupación fue del mismo orden.

A partir del estudio en el borde de absorción K del aluminio pudo estudiarse la presencia de aluminio tetracoordinado y hexacoordinado, estimarse la proporción de ambas coordinaciones y registrar su variación con el tratamiento térmico. Además se detectó la deformación geométrica asociadas a dichas coordinaciones.

Cabe destacar que los espectros XANES obtenidos presentan características suficientes para estudiar cambios más sutiles en las respectivas coordinaciones (intensidad, posición o ancho), atribuyéndole a la presente estrategia de caracterización estructural interesantes potencialidades para la caracterización de otros cambios estructurales (en algunos casos más tenues) consecuencia de procesos químicos, mecánicos o térmicos a los que pudiera ser sometida estas arcillas. Así, la espectroscopía XANES se constituye en una herramienta para el diseño de materiales basados en estas arcillas en el amplio espectro de aplicaciones descritos oportunamente.

A partir del estudio por difracción de rayos X se determinaron las fases presentes, tanto para la bentonita natural como para sus productos de calcinación, y se correlacionaron con las coordinaciones obtenidas para Si y Al usando la técnica XANES. Se cuantificaron las fases presentes en la bentonita natural mediante el refinamiento de Rietveld. Se detectó la presencia de fase amorfa en el producto de calcinación a 1050 °C.

Las técnicas ATD/TG se utilizaron para el estudio de las descomposiciones y transformaciones de fases.

No se observaron grandes cambios microestructurales debidos a los tratamientos térmicos.

Como se mencionó se estudió en un mineral de valor y uso industrial de nuestro país, en el cual se han podido identificar y cuantificar las coordinaciones IV y/o VI de Si y Al, lo cual tiene implicancias en varios de los comportamientos de interés tecnológico de este material. Del mismo modo se estudiaron los materiales resultantes de tratamientos térmicos de 800 y 1050 °C, lo cual permitió evaluar los cambios de fase (térmicos) de la montmorillonita (fase cristalina principal de la bentonita). Las fases resultantes son, en algunos casos, de baja cristalinidad, y son difíciles de caracterizar mediante estudios de DRX tradicionales, la posibilidad de estudio de fases de baja cristalinidad es un mérito de las espectroscopías llevadas adelante.

La espectroscopía XANES demostró su potencialidad como técnica complementaria a la cristalografía por difracción de rayos X en el estudio de la estructura morfológica local, tanto en materiales arcillosos cristalinos como amorfos. El interés por estudiar la configuración y estructura de sistemas materiales a distintos órdenes de magnitud pone de manifiesto su ubicuidad como técnica de estudio y caracterización.

## 8 Bibliografía

- Acuña, Leandro M., Diego G. Lamas, Rodolfo O. Fuentes, Ismael O. Fábregas, Márcia C. A. Fantini, Aldo F. Craievich, y Rogério J. Prado. 2010. "Local atomic structure in tetragonal pure  $\text{ZrO}_2$  nanopowders". *Journal of Applied Crystallography* 43 (2): 227–36. doi:10.1107/S0021889809054983.
- Andrini, L., M. R. Gauna, M. S. Conconi, G. Suarez, F. G. Requejo, E. F. Aglietti, y N. M. Rendtorff. 2014. "Transformaciones térmicas de una arcilla kaolínica modelo: uso de Al-K XANES para la caracterización de las fases y sus transformaciones." Trabajo breve, póster, con referato presentado en 14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET, Santa Fé, Argentina.  
[http://www.conicet.gov.ar/new\\_scp/detalle.php?keywords=&id=05425&inst=yes&congresos=yes&detalles=yes&congr\\_id=3182445](http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=05425&inst=yes&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=3182445).
- Andrini, L., M.R. Gauna, M.S. Conconi, G. Suarez, F.G. Requejo, E.F. Aglietti, y N.M. Rendtorff. 2016. "Extended and Local Structural Description of a Kaolinitic Clay, Its Fired Ceramics and Intermediates: An XRD and XANES Analysis". *Applied Clay Science* 124-125 (mayo): 39–45. doi:10.1016/j.clay.2016.01.049.
- Andrini, L., N. M. Rendtorff, E. F. Aglietti, y F. G. Requejo. 2015. "Temperature-induced structural phase transitions in a clay aluminosilicate system. Al K-edge XANES as a probe for crystalline– to non crystalline–crystalline transformations". Trabajo breve, poster, con referato presentado en XAFS16, International Conference On X-Ray Absorption Fine Structures, Karlsruhe.  
[http://www.conicet.gob.ar/new\\_scp/detalle.php?keywords=&id=42917&congresos=yes&detalles=yes&congr\\_id=4476575](http://www.conicet.gob.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=42917&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=4476575).
- Ankudinov, A. L., B. Ravel, J. J. Rehr, y S. D. Conradson. 1998. "Real-Space Multiple-Scattering Calculation and Interpretation of X-Ray-Absorption near-Edge Structure". *Physical Review B* 58 (12): 7565–76. doi:10.1103/PhysRevB.58.7565.
- Bard, Allen J., y Larry R. Faulkner. 2001. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: Wiley.
- Bart, F., F. Jollet, J. P. Duraud, y L. Douillard. 1993. "Electronic Structure of  $\alpha$ -Quartz. A XANES Study of Empty States". *physica status solidi (b)* 176 (1): 163–76. doi:10.1002/pssb.2221760116.
- Bergaya, F., y G. Lagaly. 2006. "Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science". En *Developments in Clay Science*, 1:1–18. Elsevier.  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572435205010019>.
- Bish, D. L., y S. A. Howard. 1988. "Quantitative phase analysis using the Rietveld method". *Journal of Applied Crystallography* 21 (2): 86–91. doi:10.1107/S0021889887009415.
- Brigatti, M.F., E. Galan, y B.K.G. Theng. 2006. "Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals". En *Developments in Clay Science*, 1:19–86. Elsevier.  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572435205010020>.
- "Castiglioni Pes y Cia. (página web)". 2016. Consultado febrero 29. <http://www.bentonita-dellago.com.ar/producto.html>.
- Chaboy, Jesús, Maurizio Benfatto, y Ivan Davoli. 1995. "Theoretical Analysis of X-Ray-Absorption Spectra at the Silicon K and L 2 , 3 Edges of Crystalline and Amorphous  $\text{SiO}_2$ ". *Physical Review B* 52 (14): 10014–20. doi:10.1103/PhysRevB.52.10014.
- Clearfield, Abraham, Joseph Henry Reibenspies, Nattamai Bhuvanesh, y Wiley InterScience (Online service). 2008. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Chichester, UK; Ames, Iowa: John Wiley and Sons, Ltd. <http://dx.doi.org/10.1002/9781444305487>.

- Conconi, M. S., M. R. Gauna, M. F. Serra, G. Suarez, E. F. Aglietti, y N. M. Rendtorff. 2014. "Quantitative firing transformations of a triaxial ceramic by X-ray diffraction methods". *Cerâmica* 60 (356): 524–31. doi:10.1590/S0366-69132014000400010.
- Drits, V. A., G. Besson, y F. Muller. 1995. "An Improved Model for Structural Transformations of Heat-Treated Aluminous Dioctahedral 2:1 Layer Silicates". *Clays and Clay Minerals* 43 (6): 718–31. <http://ccm.geoscienceworld.org/content/43/6/718>.
- Durham, P.J., J.B. Pendry, y C.H. Hodges. 1982. "Calculation of X-Ray Absorption near-Edge Structure, XANES". *Computer Physics Communications* 25 (2): 193–205. doi:10.1016/0010-4655(82)90035-2.
- Fábregas, Ismael Oscar, Diego Germán Lamas, Noemí Elizabeth Walsøe de Reca, Márcia C.A. Fantini, Aldo F. Craievich, y Rogério Junqueira Prado. 2008. "Synchrotron X-ray powder diffraction and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy studies on nanocrystalline  $\text{ZrO}_2$ –CaO solid solutions". *Journal of Applied Crystallography* 41 (4): 680–89. doi:10.1107/S0021889808013046.
- Farges, François. 2005. "Ab Initio and Experimental Pre-Edge Investigations of the Mn K-Edge XANES in Oxide-Type Materials". *Physical Review B* 71 (15). doi:10.1103/PhysRevB.71.155109.
- Garvie, Laurence A. J., y Peter R. Buseck. 1999. "Bonding in Silicates; Investigation of the Si L (sub 2,3) Edge by Parallel Electron Energy-Loss Spectroscopy". *American Mineralogist* 84 (5-6): 946–64. doi:10.2138/am-1999-5-631.
- Goldstein, Joseph I, Dale E Newbury, Patrick Echlin, David C Joy, A. D Romig, Charles E Lyman, Charles Fiori, y Eric Lifshin. 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis a Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Boston, MA: Springer US. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4613-0491-3>.
- Grim, Ralph E, y Necip Güven. 1978. *Bentonites Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Amsterdam; New York; New York: Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distributors for the United States and Canada, Elsevier/North-Holland. <http://site.ebrary.com/id/10259271>.
- Grim, Ralph E, y Georges Kulbicki. 1961. "Montmorillonite-high temperature reactions and classification". *American Mineralogist* 46: 1329–69.
- Guggenheim, Stephen, y R.T. Martin. 1995. "Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees". *Clays and Clay Minerals* 43 (2): 255–56. doi:10.1346/CCMN.1995.0430213.
- Haffad, D., A. Chambellan, y J. C. Lavalley. 1998. "Characterisation of Acid-Treated Bentonite. Reactivity, FTIR Study and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR". *Catalysis Letters* 54 (4): 227–33. doi:10.1023/A:1019064930150.
- He, Changling, Emil Makovicky, y Bjarne Osbaeck. 1996. "Thermal Treatment and Pozzolanic Activity of Na- and Ca-Montmorillonite". *Applied Clay Science* 10 (5): 351–68. doi:10.1016/0169-1317(95)00037-2.
- Henderson, G. S., F. M. F. de Groot, y B. J. A. Moulton. 2014. "X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78 (1): 75–138. doi:10.2138/rmg.2014.78.3.
- Hevia, Roberto. 2007. "Bentonitas, propiedades y usos industriales". <http://www-biblio.inti.gob.ar/gsd/cgi-bin/library.cgi?e=d-10000-00---off-0inti--00-2---0-10-0---0---0direct-10---2-----0-1l--10-ky-Zz-1---20-preferences---11-3-1-00-0--4--0--0-01-00-0gbk-00&a=d&c=inti&cl=CL2.1.30&d=HASH16cab93085f1381740d54>.
- Hunter, Robert J. 1988. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=877203>.

- Ikhtiyarova, G. A., A. S. Özcan, ö. Gök, y A. Özcan. 2012. "Characterization of Natural- and Organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and Thermal Analysis Techniques and Its Adsorption Behaviour in Aqueous Solutions". *Clay Minerals* 47 (1): 31–44. doi:10.1180/claymin.2012.047.1.31.
- Ildefonse, P., D. Cabaret, P. Saintavit, G. Calas, A.-M. Flank, y P. Lagarde. 1998. "Aluminium X-ray absorption Near Edge Structure in model compounds and Earth's surface minerals". *Physics and Chemistry of Minerals* 25 (2): 112–21. doi:10.1007/s002690050093.
- Kato, Yuko, Ken-ichi Shimizu, Norimitsu Matsushita, Tomoko Yoshida, Hisao Yoshida, Atsushi Satsuma, y Tadashi Hattori. 2001. "Quantification of aluminium coordinations in alumina and silica–alumina by Al K-edge XANES". *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (10): 1925–29. doi:10.1039/b100610j.
- Kelly, S. D., D. Hesterberg, B. Ravel, April L. Ulery, y L. Richard Drees. 2008. "Analysis of Soils and Minerals Using X-Ray Absorption Spectroscopy". En *SSSA Book Series*. Soil Science Society of America. <https://dl.sciencesocieties.org/publications/books/abstracts/sssabookseries/methodsofsoilan5/387>.
- Koningsberger, D. C., y Roelof Prins, eds. 1988. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. Chemical analysis, v. 92. New York: Wiley.
- Lee Black, David, Mardson Queiroz McQuay, y Michel P. Bonin. 1996. "Laser-Based Techniques for Particle-Size Measurement: A Review of Sizing Methods and Their Industrial Applications". *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (3): 267–306. doi:10.1016/S0360-1285(96)00008-1.
- Li, Dien, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, X. H. Feng, y Y. Pan. 1995. "Al K-Edge XANES Spectra of Aluminosilicate Minerals". *American Mineralogist* 80 (5-6): 432–40. doi:10.2138/am-1995-5-602.
- Li, Dien, G.M. Bancroft, M. Kasrai, M.E. Fleet, X.H. Feng, K.H. Tan, y B.X. Yang. 1993. "High-Resolution Si K- and L2,3-Edge XANES of  $\alpha$ -Quartz and Stishovite". *Solid State Communications* 87 (7): 613–17. doi:10.1016/0038-1098(93)90123-5.
- Li, Dien, G. M. Bancroft, M. Kasrai, M. E. Fleet, R. A. Secco, X. H. Feng, K. H. Tan, y B. X. Yang. 1994. "X-Ray Absorption Spectroscopy of Silicon Dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) Polymorphs; the Structural Characterization of Opal". *American Mineralogist* 79 (7-8): 622–32. <http://ammin.geoscienceworld.org/content/79/7-8/622>.
- Mackenzie, Robert C. 1966. *The differential thermal investigation of clays*. London: Mineralogical Soc.
- Natoli, C. R., y M. Benfatto. 1986. "A UNIFYING SCHEME OF INTERPRETATION OF X-RAY ABSORPTION SPECTRA BASED ON THE MULTIPLE SCATTERING THEORY". *Le Journal de Physique Colloques* 47 (C8): C8–11 – C8–23. doi:10.1051/jphyscol:1986802.
- Newville, M. 2014. "Fundamentals of XAFS". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 78 (1): 33–74. doi:10.2138/rmg.2014.78.2.
- Odom, I. E. 1984. "Smectite Clay Minerals: Properties and Uses". *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 311 (1517): 391–409. doi:10.1098/rsta.1984.0036.
- Önal, M., y Y. Sarıkaya. 2007. "Thermal Behavior of a Bentonite". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90 (1): 167–72. doi:10.1007/s10973-005-7799-9.



- Petit, Pierre-Emmanuel, François Farges, Max Wilke, y Vincente Armando Solé. 2001. "Determination of the iron oxidation state in Earth materials using XANES pre-edge information". *Journal of Synchrotron Radiation* 8 (2): 952–54. doi:10.1107/S0909049500021063.
- Ravel, B., y M. Newville. 2005. "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT". *Journal of Synchrotron Radiation* 12 (4): 537–41. doi:10.1107/S0909049505012719.
- Rehr, J. J. 1993. "Recent Developments in Multiple-Scattering Calculations of XAFS and XANES". *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (S2): 8. doi:10.7567/JJAPS.32S2.8.
- Rehr, J. J., R. C. Albers, y S. I. Zabinsky. 1992. "High-Order Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption Fine Structure". *Physical Review Letters* 69 (23): 3397–3400. doi:10.1103/PhysRevLett.69.3397.
- Rehr, J.J., y A.L. Ankudinov. 2005. "Progress in the Theory and Interpretation of XANES". *Coordination Chemistry Reviews* 249 (1-2): 131–40. doi:10.1016/j.ccr.2004.02.014.
- Ressler, T. 1998. "WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows". *Journal of Synchrotron Radiation* 5 (2): 118–22. doi:10.1107/S0909049597019298.
- Rietveld, H. M. 1969. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *Journal of Applied Crystallography* 2 (2): 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- Rodríguez-Carvajal, Juan. 2001. "Recent developments of the program FULLPROF". *Commission on powder diffraction (IUCr) Newsletter* 26: 12–19.
- Rouquerol, F., J. Rouquerol, y P.L. Llewellyn. 2006. "Thermal Analysis". En *Developments in Clay Science*, 1:1003–17. Elsevier. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572435205010378>.
- Sarikaya, Yüksel. 2000. "The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite". *Clays and Clay Minerals* 48 (5): 557–62. doi:10.1346/CCMN.2000.0480508.
- Sarı Yılmaz, Müge, Yasemen Kalpaklı, y Sabriye Pişkin. 2013. "Thermal Behavior and Dehydroxylation Kinetics of Naturally Occurring Sepiolite and Bentonite". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 114 (3): 1191–99. doi:10.1007/s10973-013-3152-x.
- Scherz, A., H. Wende, y K. Baberschke. 2004. "Fine structure of X-ray magnetic circular dichroism for early 3 d transition metals". *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (6): 843–46. doi:10.1007/s00339-003-2440-x.
- SEGEMAR, y UNSAM. 2007. "Seminario de estudios sobre el ciclo minerales-materiales N°14 - Bentonita". *Publicación técnica SEGEMAR-UNSAM*. <http://segemar.gov.ar/bibliotecaintemin/SEGEMARUNSAMpubltec14bentonita.pdf>.
- Shaw, Sean A., Derek Peak, y M. Jim Hendry. 2009. "Investigation of Acidic Dissolution of Mixed Clays between pH 1.0 and –3.0 Using Si and Al X-Ray Absorption near Edge Structure". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (14): 4151–65. doi:10.1016/j.gca.2009.04.004.
- Smart, Lesley, y Elaine Moore. 2005. *Solid State Chemistry an Introduction*. Boca Raton: Taylor and Francis. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=110673>.
- Stöhr, Joachim. 1992. *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>.
- Vlček, Antonín, y Stanislav Zális. 2007. "Modeling of Charge-Transfer Transitions and Excited States in d6 Transition Metal Complexes by DFT Techniques". *Coordination Chemistry Reviews* 251 (3-4): 258–87. doi:10.1016/j.ccr.2006.05.021.

- Waychunas, Glenn A., Michael J. Apté, y Gordon E. Brown. 1983. "X-Ray K-Edge Absorption Spectra of Fe Minerals and Model Compounds: Near-Edge Structure". *Physics and Chemistry of Minerals* 10 (1): 1–9. doi:10.1007/BF01204319.
- Wilke, Max, François Farges, Pierre-Emmanuel Petit, Gordon E. Brown, y François Martin. 2001. "Oxidation State and Coordination of Fe in Minerals: An Fe K- XANES Spectroscopic Study". *American Mineralogist* 86 (5-6): 714–30. doi:10.2138/am-2001-5-612.
- Wilson, M. J., L. Wilson, y I. Patey. 2014. "The Influence of Individual Clay Minerals on Formation Damage of Reservoir Sandstones: A Critical Review with Some New Insights". *Clay Minerals* 49 (2): 147–64. doi:10.1180/claymin.2014.049.2.02.
- Wong, Ray, y Josh Alamillo. 2013. "EXAFS: Theory". *chemwiki.ucdavis.edu*. octubre 2. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/X-ray\\_Spectroscopy/EXAFS%3A\\_Theory](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy/EXAFS%3A_Theory).
- Young, Robert A., ed. 2002. *The Rietveld Method*. Repr. IUCr Monographs on Crystallography 5. Oxford: Oxford Univ. Press.
- Zimicz, María G., Fernando D. Prado, Analía L. Soldati, Diego G. Lamas, y Susana A. Larrondo. 2015. "XPD and XANES Studies of Ce<sub>0.9</sub> Zr<sub>0.1</sub> O<sub>2</sub> Nanocatalysts under Redox and Catalytic CH<sub>4</sub> Oxidation Conditions". *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (33): 19210–17. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05253.

## 9 Agradecimientos

No puedo adjudicarme el logro de este trabajo y de terminar esta carrera. No creo en los logros individuales de las personas, y por eso tengo la necesidad de expresar los siguientes agradecimientos.

Antes que nada, tengo que agradecer al pueblo argentino, que me permitió estudiar la carrera que me apasiona, y me permitirá continuar desarrollándome como profesional en el sistema científico.

Quiero agradecer a mis directores, Nicolás y Leandro, por la oportunidad de trabajar con y aprender de ellos, además del desafío planteado de ocuparme de un tema totalmente nuevo para mí.

También quiero agradecer a Matías, a Susana y a Mariela, por su ayuda indispensable para llevar a cabo este trabajo.

A toda la gente del CETMIC, que siempre estuvo dispuesta a dar una mano y me hizo sentir muy cómodo y bienvenido.

Gracias a mi mamá y mis hermanos, que tuvieron la obligación (llevada a cabo excelentemente) de formarme como persona, y el castigo de tener que soportarme y tenerme paciencia a lo largo de los años.

A mis abuelos, a mis tíos y mis primas, que siempre tuvieron una palabra de aliento para que no baje los brazos.

Gracias a Dolo, mi compañera de mucho más que cervezas, por su apoyo incondicional, por ser de fierro, por poder aprender juntos, por cebarme mates y por abrazarme cuando más lo necesito.

A Diego y Agus, que además de grandes amigos han sido excelentes compañeros junto a los que tuve la suerte de remar en dulce de leche.

A Vladimir, Loli, Pablo, Elías y Catu, por cada momento, cada risa, cada mate juntos, y por todos los que vendrán.

A Claudio y Facu, que se convirtieron en mis amigos apenas entramos a esta Facultad.

A Maxi, que aunque nunca me deja tener razón, es un amigazo.

A Flor, Gonzi, Dalma y Rocío, por tantos años de amistad y pavadas.

## 10 Apéndices

### 10.1 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Si-K XANES para referencias

Referencia	Pico	Transición	Posición (eV)	Área	Ancho a media altura	Error ( $\chi^2$ )
Cuarzo	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				1027603,4
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1846,5	1,54	4,6	
	D	Dispersión múltiple	1850,7	0,26	2,6	
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
	F	Dispersión múltiple				
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)				
Sílice amorfa	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)	1843,8	0,57	3,3	114292,65
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1847,1	4,77	1,5	
	D	Dispersión múltiple	-			
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)	1853,8	0,49	4,4	
	F	Dispersión múltiple	-			
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)	1863,6	5,56	12,8	
Kaolinita	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				685786,72
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1847,9	2,82	5,5	
	D	Dispersión múltiple				
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
	F	Dispersión múltiple				
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)				
Pirofiritita	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				4105885,2
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1846,1	3,79	4,3	
	D	Dispersión múltiple				
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
	F	Dispersión múltiple				
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)				
Cianita	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				716878,9
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1846,3	3,18	2,2	
	D	Dispersión múltiple	1851,3	0,39	3,0	
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
	F	Dispersión múltiple				
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)				

## 10.2 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Si-K XANES para muestras

Referencia	Pico	Transición	Posición (eV)	Área	Ancho a media altura	Error ( $\chi^2$ )
Bent0	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				113451,22
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1846,4	3,40	6,0	
	D	Dispersión múltiple	1850,0	0,19	3,0	
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
	F	Dispersión múltiple	1857,0	0,89	3,5	
			1861,4	0,54	3,6	
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)	1866,3	1,60	7,3	
Bent800	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				130516,3
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1846,4	2,98	6,5	
	D	Dispersión múltiple	1850,1	0,04	2,0	
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
	F	Dispersión múltiple	1856,8	0,31	4,0	
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)	1864,2	1,56	8,0	
Bent1050	A	Si 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Si 3s-3p)				130516,3
	C	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3p-3s)	1846,5	2,78	6,4	
	D	Dispersión múltiple				
	E	Si 1s $\rightarrow$ e (Si 3d-3p)				
			1852,5	0,19	4,0	
	F	Dispersión múltiple				
	G	Si 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Si 3d-3p)	1863,8	1,58	8,3	

### 10.3 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Al-K XANES para referencias

Referencia	Coordinación	Pico	Transición	Posición (eV)	Área	Ancho a media altura	Error ( $\chi^2$ )
$\alpha$ -alúmina	4	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Al 3s)	1566,8	1,92	3,3	2627083,8
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Al 3p)	1567,7	2,43	1,5	
		D	Dispersión múltiple	1570,5	3,61	3,4	
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>e</sub> (Al 3d)	1573,1	0,93	1,9	
Gibbsita	6	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1g</sub> (Al 3s)	1564,7	2,24	5,3	2151858,6
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>1u</sub> (Al 3p)	1568,4	17,8	12,6	
		D	Dispersión múltiple				
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2g</sub> (Al 3d)				
Kaolinita	6	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1g</sub> (Al 3s)	1568,1	1,99	4,8	3281174,8
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>1u</sub> (Al 3p)	1570,7	13,5	8,9	
		D	Dispersión múltiple	1574,1	3,09	6,2	
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2g</sub> (Al 3d)				
Cianita	6	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1g</sub> (Al 3s)				1959330,9
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>1u</sub> (Al 3p)	1566,9	4,01	3,6	
		D	Dispersión múltiple	1571,2	4,37	3,0	
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2g</sub> (Al 3d)	1572,7	0,16	1,6	
Mullita	4 y 6	A					21537,244
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Al 3p)	1566,7	3,50	4,0	
		D	Dispersión múltiple	1571,4	5,80	4,4	
		E					

### 10.4 Asignación de picos por ajustes de mínimos cuadrados de espectros Al-K XANES para muestras

Referencia	Coordinación	Pico	Transición	Posición (eV)	Área	Ancho a media altura	Error ( $\chi^2$ )
Bent0	4 y 6	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Al 3s)	1566,6	2,82	3,3	1276280,8
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Al 3p)	1567,9	2,13	3,4	
		D	Dispersión múltiple	1571,1	4,72	6,9	
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>e</sub> (Al 3d)	1574,4	1,24	3,1	
Bent800	4 y 6	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Al 3s)				2359946,5
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Al 3p)	1567,1	4,47	7,2	
		D	Dispersión múltiple	1570,1	2,26	6,2	
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>e</sub> (Al 3d)	1575,0	0,96	4,0	
Bent1050	4 y 6	A	Al 1s $\rightarrow$ a <sub>1</sub> (Al 3s)				1513001,1
		C	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>2</sub> (Al 3p)	1566,9	4,50	7,6	
		D	Dispersión múltiple	1570,8	2,85	8,1	
		E	Al 1s $\rightarrow$ t <sub>e</sub> (Al 3d)	1574,5	0,97	3,4	

## 10.5 Lista de acrónimos

Acrónimo	Definición
AES	Espectroscopía de electrones Auger
ATD	Análisis térmico diferencial
Bent0	Bentonita natural
Bent1050	Producto de calcinación de bentonita a 800 °C
Bent800	Producto de calcinación de bentonita a 1050 °C
DFT	Teoría del funcional densidad
DRX	Difracción de rayos X
dTG	Derivada de la curva termogravimétrica
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EXAFS	Estructura fina de absorción extendida de rayos X
FWHM	Ancho a media altura
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón
NMR	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SXS	Línea de espectroscopías con rayos X blandos
TEY	Rendimiento total de electrones
TG	Termogravimetría
XANES	Estructura cercana al borde de absorción de rayos X
XAS	Espectroscopías de absorción de rayos X
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones
XRPD	Difracción de rayos X de polvos

Impreso el 17 de marzo de 2016